

Institut für Radiochemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Vergleichende Untersuchungen über den Mechanismus
des ^3H — Einbaues in das Toluol — Molekül
bei Anwendung unspezifischer Markierungsverfahren

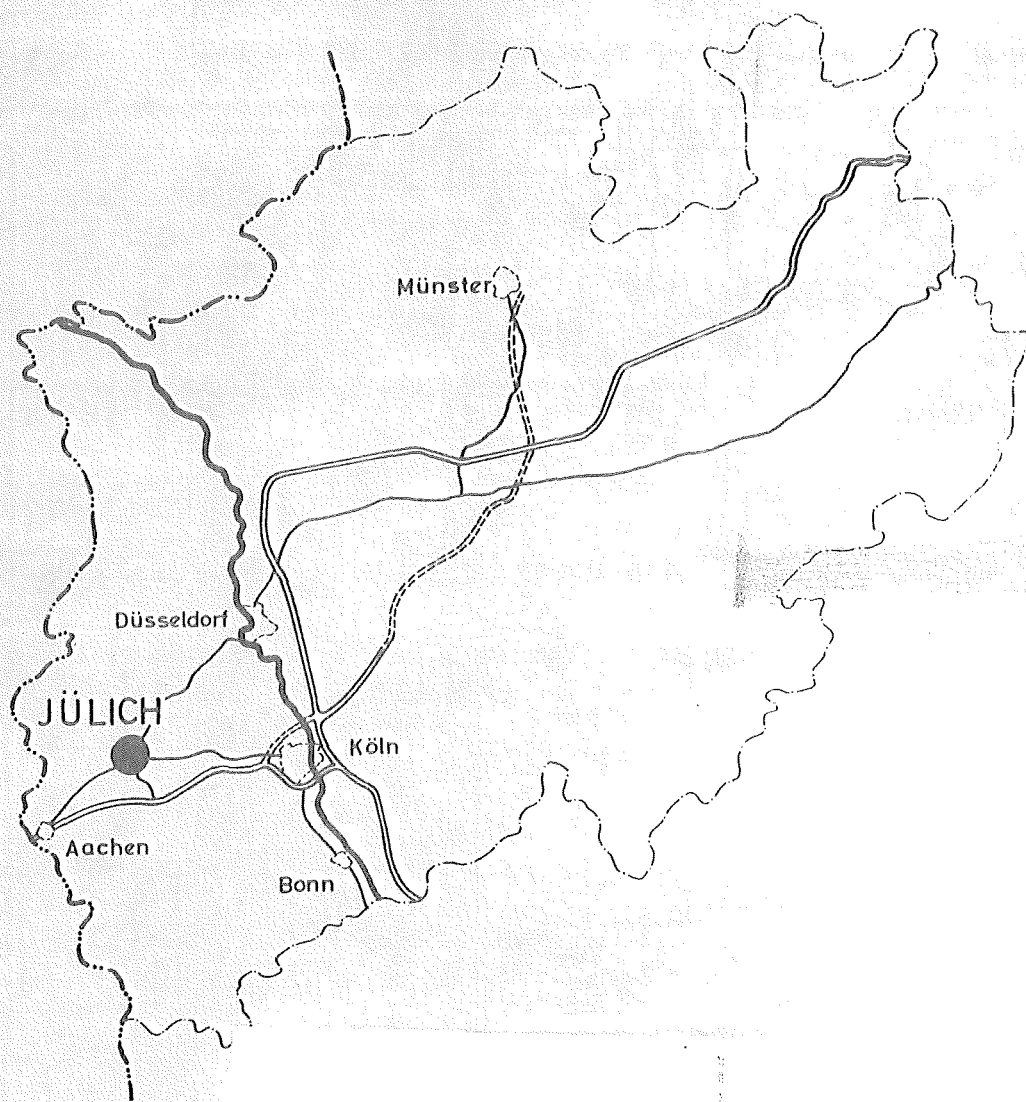
von

Alexander Thiemann

Jül - 27 - RC

Oktober 1961

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 27

Institut für Radiochemie Jül - 27 - RC

Dok.: TRITIUM-INCORPORATION * DK 546.11.02.3 - 621.039.85

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Vergleichende Untersuchungen über den Mechanismus
des ^3H — Einbaues in das Toluol — Molekül
bei Anwendung unspezifischer Markierungsverfahren**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Alexander Thiemann

aus Köln

Referent: Prof. Dr. W. Herr
Korreferent: Prof. Dr. F. Fehér
Mündliches Examen: 29. 7. 1961

Meinen Eltern gewidmet

Gliederung

A Einleitung

Überblick über die Methoden der Tritium-Markierung

1. spezifische Markierung

1.1 organische Synthese

1.2 Reaktionsgaschromatographie

2. unspezifische Markierung

2.1 biologische Markierung

2.2 Markierung unter Verwendung von Tritium-Gas

2.2.1 ohne äussere Energiezufuhr

2.2.2 mit äusserer Energiezufuhr

2.3 Rückstossmarkierung

2.4 Markierung mit T_2O +Säure

B Hauptteil

1. Messmethodik

Allgemeines

1.1 3H -Messung mit Ionisationskammer und Vibrations-elektrometer

1.2 3H -Messung mit dem Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer

1.3 3H -Messung mit Hilfe der Radiogaschromatographie

2. Technik des Markierens

2.1 Apparatur, Allgemeines

2.2 Markierung mit Tritium-Gas ohne äussere Energiezufuhr

2.2.1 Untersuchung der Abhängigkeit der Tritiumverteilung im Toluol-Molekül von der Bestrahlungszeit

2.2.2 Einfluss des Toluol-Dampfdruckes und der Bestrahlungszeit auf die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül

2.2.3 Einfluss des T_2 -Gasdruckes auf die inkorporierte Tritium-Menge und die Verteilung des Tritiums im Toluol-Molekül

- 2.2.4 Einfluss eines Radikalfängers auf die inkorporierte Tritium-Menge und die Verteilung des Tritiums im Toluol-Molekül
- 2.3 Markierung mit Tritium-Gas unter Zufuhr äusserer Energie
 - 2.3.1 hochfrequente Wechselspannung
 - 2.3.2 γ -Strahlung
 - 2.3.3 UV-Licht
 - 2.3.4 Mikrowellen
- 2.4 Rückstossmarkierung
 - 2.4.1 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$
 - 2.4.2 ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$
- 2.5 Markierung über eine Isotopen-Austauschreaktion mit $\text{T}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$; Untersuchung von eventuellen Austauschreaktionen bei der Herstellung der zur Analyse verwendeten Toluol-Derivate
- 3. Ergebnisse und Diskussion
 - 3.1 Markierung mit Tritium-Gas ohne äussere Energiezufuhr
 - 3.1.1 Diskussion von möglichen Reaktionsmechanismen
 - 3.1.2 Diskussion der Ergebnisse der Markierungsreaktionen ohne äussere Energiezufuhr unter dem Gesichtspunkt der ${}^3\text{H}$ -Verteilung im Toluol-Molekül
 - 3.2 Markierung mit Tritium-Gas unter äusserer Energiezufuhr
 - 3.3 Rückstossmarkierung
 - 3.4 Markierung durch Austausch mit $\text{T}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

C Schluss

Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeit

A. Einleitung

Tritium, das mit einer Halbwertszeit von 12,26 Jahren durch β^- - Zerfall in ^3He übergeht, hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung als Leitisotop für das Element H gewonnen. Jeder organische Stoff enthält Wasserstoff, mithin lässt sich auch jeder organische Stoff mit Tritium markieren und sein Weg radiometrisch verfolgen. Die energetisch sehr schwache β -Strahlung des Tritiums machen seine Handhabung vergleichsweise einfach, obwohl andererseits dadurch beachtliche Schwierigkeiten in Bezug auf den Strahlennachweis entstehen. Ein ausgesprochener Vorzug ist, dass ^3H in lebendem Gewebe beim Zerfall nur die Moleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft ionisiert und unerwünschte Gewebsschäden klein bleiben. Eine vorteilhafte Seite ist auch, daß bei ^3H -Autoradiogrammen sehr klare Abbildungen der markierten Gewebsteile erhalten werden. Hauptgründe, die in früheren Jahren gegen die Verwendung von Tritium sprachen, waren einmal ein recht hoher Preis und vor allem aber die technischen Schwierigkeiten eines empfindlichen Nachweises. Dies ist heute gegenstandslos geworden. Tritium wird in grosser Menge über Reaktorprozesse (z. B. $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$) gewonnen, und die Messmethodik konnte so vervollkommen werden, dass von dieser Seite keine ernststen Schwierigkeiten mehr zu befürchten sind. Auf die ^3H -Messmethodik werden wir später noch ausführlich eingehen.

Bezüglich der Markierung von organischen Verbindungen mit Tritium kann man zwei Arten unterscheiden: die spezifische und die unspezifische Markierung.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, die sogenannten unspezifischen Tritium-Markierungsverfahren zu studieren und die zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen zu deuten. Die Mehrzahl der bisher bekannten diesbezüglichen Arbeiten begnügten sich damit, den Grad der Tritium-Inkorporation in ein gegebenes Molekül und in die entstandenen Molekülbruchstücke festzustellen. Unser Hauptaugenmerk soll nun auf die

Tritium-Verteilung innerhalb eines bestimmten Moleküls gerichtet sein. Als Modell haben wir das Toluol-Molekül gewählt. WILZBACH analysierte bereits in einer seiner ersten Untersuchungen über die ^3H -Markierung (1) die Verteilung des ^3H -Atoms innerhalb des Toluol-Moleküls. Er exponierte flüssiges Toluol einer T_2 -Atmosphäre. Diese Versuche wurden später von ZIFFERERO (2) und CACACE et al. (3 u. 4) wiederholt, und sie untersuchten darüberhinaus auch die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül nach der $^6\text{Li} (n, \alpha) \text{T}$ -Rückstossmarkierung.

Wir bemühten uns in der vorliegenden Arbeit auch, die übrigen unspezifischen Markierungsmethoden (ausser der biologischen) zu untersuchen, wie die Markierung unter Einfluss einer hochfrequenten Wechselspannung, von γ -Strahlung, von UV-Licht, von Mikrowellen sowie die Markierung von Toluol in flüssigem Medium mit T_2O und Säure.

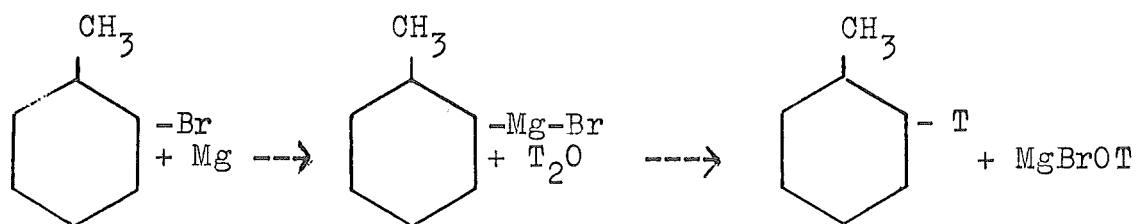
Dabei stellten wir fest, dass die jeweilige Tritium-Verteilung im Molekül in gewissen Grenzen gelenkt und beeinflusst werden kann.

Zunächst soll ein kurzer Überblick über die einzelnen Markierungsmethoden gegeben werden.

1. Spezifische Markierung

1.1 Organische Synthese

Im Hinblick auf eine spezifische Markierung muss es das Ziel sein, das betreffende Radioisotop an ganz bestimmter Stelle im Molekül einzubauen. Ein möglicher Weg ist die Synthese. Als Beispiel diene die Darstellung des o-t-Tolu-

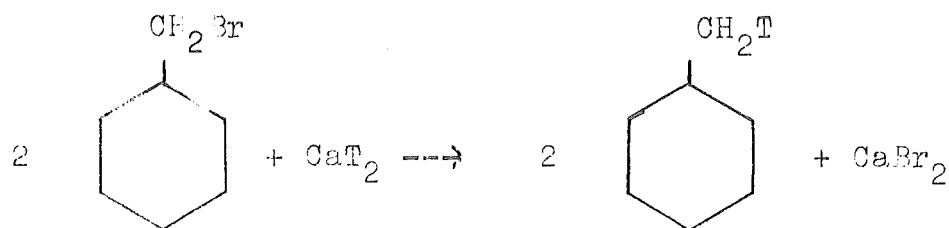


ols über die Grignardverbindung des o-Br-Toluols und deren anschliessende Verseifung mit T₂O-haltiger Säure.

1.2 Reaktionsgaschromatographie

Ein anderer Weg führt über eine normale Halogen-Wasserstoff-Austauschreaktion.

Hier können wir beispielsweise die Seitenketten-Markierung von Toluol mit Hilfe der Reaktionsgaschromatographie (5) anführen. Vor die Trennsäule eines Gaschromatographen schaltet man eine mit Calciumtritid beschickte Reaktions-säule. Gibt man o-Br-Toluol auf, so tauschen Br und T am Calciumtritid aus und es entsteht ein seitenkettenmarkiertes Toluol:



2. Unspezifische Markierung

Bei den unspezifischen Markierungsmethoden gelingt es nicht, das radioaktive Isotop an eine bestimmte Stelle im Molekül zu dirigieren. Vielmehr tritt eine mehr oder weniger statistische Verteilung der Aktivität über das ganze Molekül ein, allerdings können unter Umständen gewisse Schwerpunkte der Aktivität entstehen.

2.1 Biologische Markierung

Die biologische ³H-Markierung mit Hilfe von pflanzlichen

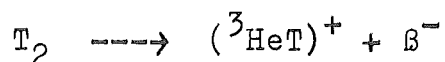
oder tierischen Organismen geschieht in der Weise, dass man der Nahrung beispielsweise T_2O zusetzt. Anschließend wird die gewünschte Substanz, z. B. Nikotin aus Tabakpflanzen, isoliert. Dieses Verfahren ist sehr zeitraubend im Vergleich mit den anderen Markierungsmethoden.

2.2 Markierung unter Verwendung von Tritium-Gas

Im Folgenden unterscheiden wir bei der Markierung von organischen Substanzen in einer Tritium-Gas-Atmosphäre zwischen den Reaktionen, die ohne äussere Energiezufuhr ablaufen und solchen, bei denen von ausserhalb des Systems noch Energie zugeführt wird.

2.2.1 Markierung unter Verwendung von Tritium-Gas ohne äussere Energiezufuhr

WILZBACH (6) beobachtete als erster, dass in einer organischen Substanz, die mit Tritium-Gas zusammengebracht wird, ein Austausch von Wasserstoff gegen 3H -Atome stattfindet. Dieser Austausch beruht auf dem radioaktiven Zerfall des Tritiums. Da T_2 -Moleküle vorliegen, werden Elektronen und $(^3HeT)^+$ - Ionen entstehen nach



Sowohl die $(^3HeT)^+$ - Ionen wie auch die bei dem Zerfall freiwerdende β -Energie von 5 700 eV, die die Anregung, Radikalbildung und Ionisation der Toluol- und Tritium-Moleküle bewirkt, können zu einer Markierung führen.

2.2.2 Markierung mit Tritium-Gas unter äusserer Energiezufuhr

Schon kurze Zeit nach WILZBACH's Entdeckung wurde gefun-

den, dass sich die Reaktionszeit von der Grössenordnung Tage auf Minuten senken lässt, wenn man noch zusätzlich eine äussere Energiequelle anlegt. Hierzu eignen sich hochfrequente Wechselspannungen (7,8), γ -Strahlung (9), UV-Strahlung (10) und Mikrowellen (11). Voraussetzung für eine Wirksamkeit dürfte sein, dass die Energie der Einstrahlung mindestens von gleicher Grössenordnung ist wie die Molekül-Anregungsenergien der Reaktionspartner und dass die gesamte aufgenommene Energiemenge gross ist gegenüber der Energiemenge der ^3H -Eigenstrahlung. -

2.3 Rückstossmarkierung über $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ - und die $^3\text{He}(n,p)\text{T}$ -Kernreaktion

Bei Markierungen über den Kernrückstoss (12 u. 13) werden die neu gebildeten hochenergetischen Tritonen gewissermassen als Geschosse verwendet. Es steht fest, dass die Tritonen erst den grössten Teil ihrer Energie abgeben, ehe sie mit anderen Molekülen reagieren können. Im "heissen", d. h. höherenergetischen Bereich (< 10 eV) können sie sog. "heisse" Reaktionen (hotreplacement reactions) eingehen. Wenn sie in diesem Energiebereich nicht reagiert haben, erreichen sie schliesslich den "thermischen" Bereich. Hier können sie auch mit angeregten Molekülen und Ionen reagieren, wobei sie entweder HT oder ein markiertes organisches Molekül bilden.

Als Neutronenquelle wurde ein Kernreaktor benutzt. Der Nachteil eines Markierungsverfahrens über Kernrückstossprozesse liegt in den beträchtlichen Strahlungsschäden, die in der zu markierenden Substanz durch die komplexe Reaktorstrahlung entstehen.

2.4. Markierung mit T_2O + Säure (14)

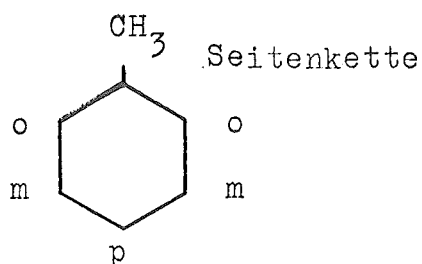
Der acide Wasserstoff von Elektrolyten kann in T_2O -hal-

tigem Wasser ausgetauscht werden. Da Aromaten in stark sauren Lösungen eine Grenzstruktur einnehmen, die durch Ausbildung von Ladungsschwerpunkten einer ionogenen Form recht nahe kommt, ist es erklärbar, dass T_2O -haltige Schwefelsäure bei Aromaten einen H - T-Austausch bewirkt, der die Seitenkette nicht mit einschließt. Im Ring werden Schwerpunkte des Austausches in o- und p-Stellung beobachtet.

B 1. Messmethodik

Allgemeines

Somit war uns die Aufgabe gestellt, die Verteilung der Tritium-Aktivität im Toluol-Molekül auf die sechs möglichen Positionen-Seitenkette, 2 x ortho-, 2 x meta- und 1 x para-Stellung zu bestimmen. Hierzu ist es erforderlich, den Wasserstoff in den verschiedenen Positionen



durch eine andere Gruppe zu substituieren und so eine Verminderung der spezifischen Aktivität im Vergleich zum Ausgangsmolekül zu erzielen.

Je nach Art der drei in der

vorliegenden Arbeit angewendeten Messmethoden wurden verschiedene Toluol-Derivate gewählt. Die Derivate dürfen bei ihrer Darstellung keine Isotopieeffekte zeigen. Wenn beispielsweise bei der Nitrierung von Tritium-markiertem Benzol mehr als ein sechstel der Aktivität verschwinden würde, so würde ein Isotopie-Effekt vorliegen: die Nitrogruppe würde bei der Substitution das Tritium gegenüber dem H bevorzugen. Damit aus dem Anteil der verschwundenen Aktivität aber direkt auf die Tritium-Verteilung im Molekül geschlossen werden kann, dürfen die verwendeten Derivate keine Isotopieeffekte aufweisen. Darauf wird später

noch eingegangen werden. -

Das markierte Toluol enthält eine Fülle von Verunreinigungen, die bis zu 50 % der gesamten inkorporierten Aktivität enthalten können. Sie bestehen aus hochaktiven Zersetzungs- und Polymerisationsprodukten in meist trägerloser Form. Eine Abtrennung dieser Produkte ist unbedingt erforderlich; wegen den oft recht geringen Unterschieden in den Siedepunkten der einzelnen Substanzen aber scheidet ein einfaches Destillationsverfahren aus. Das heute bestgeeignete Verfahren ist eine Reinigung über die Säule eines Gaschromatographen. Wir verwendeten eine Säule mit ca. 200 theoretischen Böden. Sie hat einen Durchmesser von 4 cm und eine Länge von 2,5 m. Trägermaterial ist Sterchamol (0,3 - 0,4 mm Ø) mit einer flüssigen Phase von 15 % Dioctylphthalat. Trägergas ist Stickstoff, Durchflussgeschwindigkeit ca. 200 ml/min., Arbeitstemperatur 110°C. Es können Proben bis zu 5 ml aufgegeben werden. Dabei zeigt sich, dass die spezifische Aktivität des Toluols während des Durchgangs nicht konstant bleibt; im ersten Teil des Ausschlags der Wärmeleitfähigkeitsanzeige ist die spezifische Aktivität sehr viel höher als im Mittelteil oder im Restteil. Erste und letzte Fraktion des Toluols werden zweckmässig verworfen. Nach einer nochmaligen gaschromatographischen Reinigung, bei der wiederum nur die mittlere Toluol-Fraktion aufgefangen wird, ergibt sich eine von Tritium-markierten Verunreinigungen freie Substanz.

B 1.1 ³H-Messung mit Ionisationskammer und Vibrations- elektrometer

Als Toluol-Derivate werden zweckmässig Benzoesäure oder Pentabromtoluol zur Bestimmung der Seitenketten-Radioaktivität sowie 3.5-Dinitrobenzoesäure und 2.4-Dinitro-

Apparatur zum Überführen von Tritium
aus dem Verbrennungsrohr in die Ioni-
sationskammer.

Zur Messung (15) werden die Substanzen in Mengen von 3 -

10 mg zusammen mit ca. 5 mg Wasser, ca. 1,5 amalgamiertem Zink und ca. 100 mg Nickeloxyd (" Nickel Oxide " Black Powder, Baker's Analysed, Baker Chem. Co. Phillipsburg, USA) in ein Verbrennungsrohr mit Brechsiegel aus Pyrex 1720- oder Supremax-Glas (Länge ca. 12 cm, \varnothing 15 mm) im Vakuum eingeschmolzen. Die Rohre werden dann 4 Stunden lang auf einer Temperatur von 650°C gehalten. Dabei verbrennt das Nickeloxyd die Substanz zu H_2O und CO_2 . Das Wasser und ein Teil des CO_2 werden sodann durch das Zink zu H_2 und CH_4 reduziert. Dieses Gasgemisch wird mit Hilfe der Glasapparatur Fig. 1 in eine Ionisationskammer getöplert.

Hierzu wird das Bombenrohr in das Rohr B (Fig. 1) gestellt. Auf die Kugel A wird die Ionisationskammer G gesetzt. Nach Evakuieren des Systems über F wird das Quecksilber bis an die Stelle H gedrückt. Mit Hilfe eines Magneten und einer Eisenkugel L wird das Brechsiegel der Bombe K im Gefäß B zertrümmert und das aktive Gasgemisch aus B über A in die Ionisationskammer G getöplert. Über den links vom Hochvakuum-Manometer D befindlichen Hahn E wird Methan in die Apparatur eingelassen bei geöffneter Ionisationskammer. Der Gesamtdruck lässt sich am Manometer C ablesen. Die Ionisationskammer wird geschlossen und ist fertig zur Messung.

Für die Messung wird ein Vibrationselektrometer (Nuclear Chicago, Modell Dynacon, oder: Cary, Modell 32) verwendet, welches bei einem Null-Wert von 10^{-16} A noch Ströme bis zu dieser Größenordnung messen kann. Ein Strom von $1,08 \cdot 10^{-12}$ A entspricht beim Dynacon z. B. einer Aktivität von 1 pC.

B 1.2. ^3H -Messung mit Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer

Ein Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer erlaubt die rasche und genaue Messung der Radioaktivität von flüssigen und festen Substanzen. Das Verfahren wird nur dadurch etwas begrenzt, dass einmal nicht alle Substanzen in ein und derselben Szintillator-Flüssigkeit löslich sind und dass zum anderen jede Substanz eine mehr oder

weniger starke Selbstlöschung ihrer Radioaktivität bewirkt. Die erste Schwierigkeit kann man umgehen durch geeignete Wahl des Lösungsmittels oder, wenn das möglich ist, der Substanz.

Der Löscheffekt ist nicht zu umgehen; für jede zu messende Substanz muss eine Eichkurve zur Bestimmung des prozentualen Anteils der Aktivitätslöschung aufgenommen werden. Fig. 2 gibt die Löschkurven der verwendeten Substanzen wieder. Die Abszisse gibt die eingewogene Menge der Substanz an, die Ordinate den Prozentsatz der

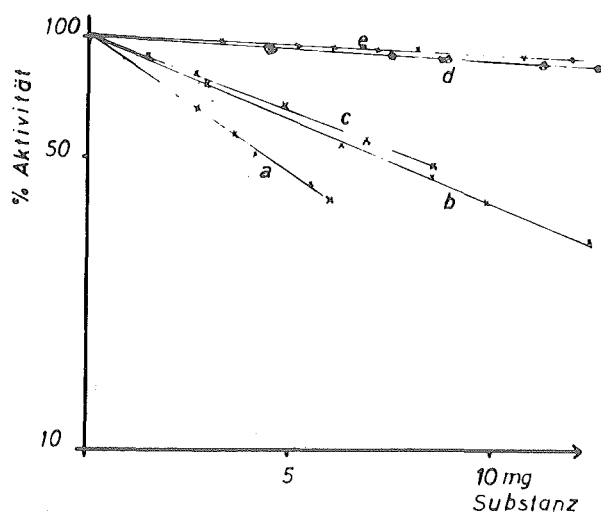


Fig. 2

Selbstlöschung von radioaktiven
Substanzen in Szintillator-Flüssigkeit

(a = 3.5-Dinitrobenzoesäure, b = 2.4-Dinitrotoluol, c = p-Nitrotoluol, d = Pentabromtoluol, e = Benzoesäure)

Radioaktivität, der bei der betreffenden eingewogenen Substanzmenge noch gemessen wird.

Mit Hilfe ihrer Eichkurve lässt sich also für eine Substanz ihre wahre ^3H -Aktivität berechnen.

Als Szintillator wird eine Lösung von 4 g PPO (2.5-Diphenyl-oxazol) und 100 mg POPOP (1.4-bis 2-(5-phenyloxazolyl)-benzol) in 1 l Toluol genommen.

Unsere Messungen wurden mit dem "Tricarb" - Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer der Packard Instrument Co. durchgeführt.

Als Toluol-Derivate wurden zur Bestimmung der Seitenkettenaktivität Benzoesäure und Pentabromtoluol, zur Bestimmung der Tritium-Verteilung im aromatischen Ring 3.5-Dinitrobenzoesäure, 2.4-Dinitrotoluol und p-Nitrotoluol hergestellt.

B 1.3 ^3H -Messung mit Hilfe der Radiogaschromatographie

Die unter B 1.1 und B 1.2 beschriebenen Messverfahren sind zwar recht genau, erfordern aber andererseits sehr viel Arbeitszeit durch das Herstellen und Reinigen der Toluol-Derivate.

Auf der Suche nach einem einfacheren und schnelleren Verfahren stiessen wir auf die Radiogaschromatographie (16). WOLFGANG und ROWLAND (17) arbeiteten dieses Verfahren der kombinierten Auftrennung und Radioaktivitätsmessung aus. Dabei wird ein flüssiges oder gasförmiges Stoffgemisch durch eine gaschromatographische Säule in seine einzelnen Komponenten aufgetrennt und mittels einer Substanzanzeige (durch Wärmeleitfähigkeitsunterschiede z.B.) quantitativ bestimmt. Die Substanzen werden anschliessend unter Zusatz eines Löschgases zum Trägergas durch ein Gasdurchfluss-Proportionalzählrohr geleitet und ihre Radioaktivität ebenfalls quantitativ bestimmt.

Dieses Verfahren erlaubt es, sowohl die Menge als auch die Radioaktivität der einzelnen Komponenten eines Substanzgemisches in einem einzigen Arbeitsgang zu messen.

Dieses Verfahren wäre auf unsere Problemstellung anwendbar, wenn es gelänge, ein flüssiges Gemisch von Toluol und von Toluol-Derivaten herzustellen, die in den einzelnen Wasserstoffpositionen substituiert sind und durch eine gaschromatographische Säule auftrennbar wären.

Ein geeignetes Derivatengemisch bot sich in den drei Nitrotoluolen (ortho-, meta- und para-Nitrotoluol), die alle drei bei der Nitrierung des Toluols anfallen; als flüssige Phase wurde 2.4.7-Trinitrofluorenon-9 genommen.

Zur Aktivitätsmessung wurde ein Gasdurchfluss-Proportional-Zählrohr konstruiert, welches noch bei Temperaturen bis 250°C arbeitet. Die obere Temperaturgrenze ergibt sich nur aus den thermischen Eigenschaften des zur Isolation verwendeten Teflons. (Fig. 6).

WOLFGANG et al. (19) betrieben ein ähnliches Zählrohr, allerdings nur bis zu Temperaturen von 125°C, mit einem Gasgemisch von Argon-Butan bzw. Helium-Methan. Versuche, diese Zählgase zu verwenden, scheiterten zunächst daran, daß die vorliegenden Nitrokörper beim Durchgang die Eigenschaften des Zählgases so stark veränderten, daß an eine kontinuierliche Aktivitätsmessung nicht zu denken war.

Andere Zählgasgemische, wie Alkohol-Methan u. a. zeigten keine besseren Erfolge. Es ergaben sich beim Durchgang der Nitrotoluole "negative" Ausschläge des Schreibers. (Fig. 3, ausgezogene Linie) Andererseits war es wegen der relativ geringen spezifischen Aktivität nicht möglich, die aufgegebenen Substanzmengen so stark zu vermindern, daß eine Vergiftung des Zählrohres vermieden werden konnte. Zur Lösung dieses Problems wurde von dem Gedanken ausgegangen, dem Zählgas bereits eine genügend grosse Menge einer chemisch gleichen Verbindung von vornherein zuzusetzen. Damit kann keine merkliche Beeinflussung der Zähleigenschaften durch die zu analysierende Verbindung mehr eintreten. (Fig. 3, gestrichelte Linie) Es ergab sich später, daß es nicht nötig ist, die chemisch gleiche

Verbindung beizumischen, sondern es genügt eine chemisch ähnliche Substanz. Dieser Umstand ist für gaschromatographische Arbeiten besonders wichtig, da oft mehrere verwandte Verbindungen hintereinander mit dem gleichen Zählrohr gemessen werden.

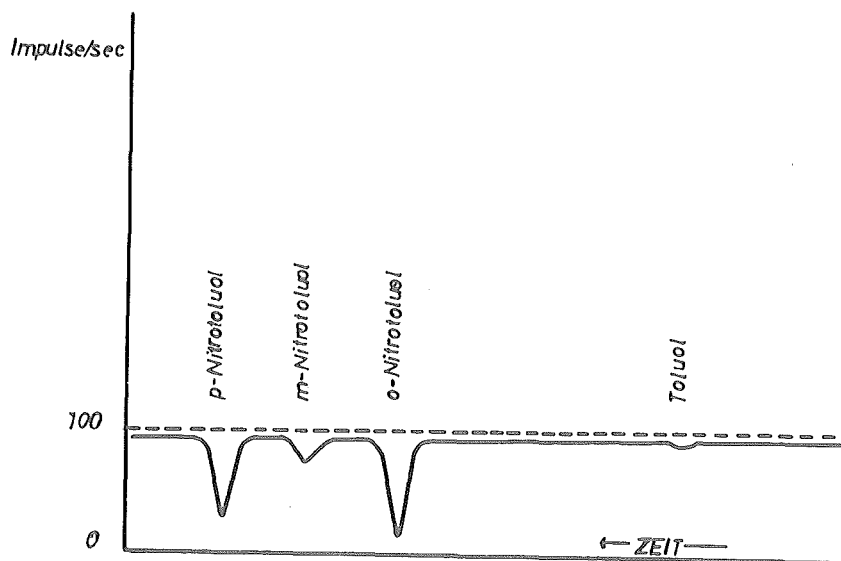


Fig. 3

Radioaktivitätsanzeige eines natürlichen Nitrotoluol-Gemisches (ausgezogene Kurve: ohne, gestrichelte Kurve: mit Nitrobenzol-zusatz)

Die diesbezüglichen Prüfungen ergaben ein günstiges Ergebnis. Fig. 4 zeigt Plateaukurven von mehreren Helium-Methan- und Nitrobenzol-Mischungen. Es wurde ein Gasgemisch folgender Zusammensetzung benutzt: 32 % Helium, 64 % Methan, 4 % Nitrobenzol (Vol. Prozente).

Die angegebene Gaszusammensetzung erlaubt es, noch eine Menge bis zu 8 mg Toluol oder Mononitrotoluol durchzu-

setzen, ohne daß die Radioaktivitätsmessung beeinträchtigt wird. Will man höhere Mengen analysieren, so muss man den Nitrobenzoldampfdruck erhöhen. Dies bedingt allerdings eine Erhöhung der Zählrohrspannung und eine Verkürzung des Plateaus.

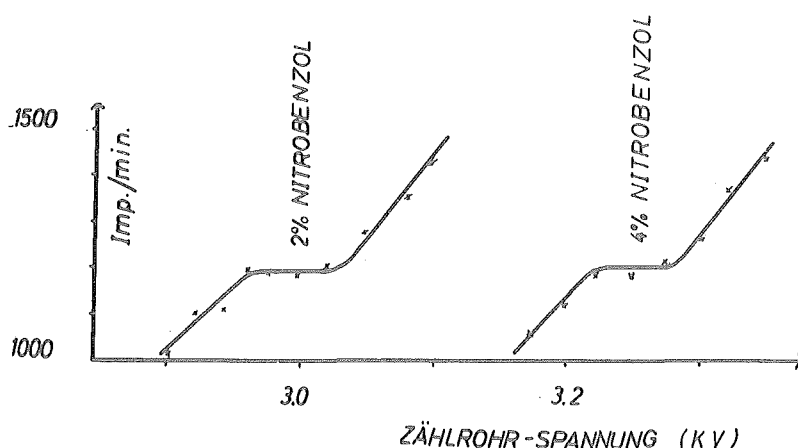


Fig. 4

Zählrohr-Plateau-Kurven bei zwei Nitrobenzol-Beimischungen zu einem Zählgas aus 35 ml He und 70 ml CH_4 + a) 2 %, b) 4 % Nitrobenzoldampf

Fig. 5 ergibt einen Überblick über die Gesamt-Apparatur. Sie besteht aus dem Thermostatenraum A eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor C. Hinter der Säule B ist die Mischkammer D und das Proportionalzählrohr E angeschlossen. Der Säulen-Durchmesser beträgt 8 mm bei einer Länge von 8 m. Die Gaszufuhr zum Zählrohr erfolgt einmal über die Kolonneneinheit, durch die das

Trägergas Helium mit den zu analysierenden Substanzen strömt, sowie über einen zweiten Anschluss, durch den ein Gemisch von Methan und Nitrobenzol (G) über eine Vorwärmspirale (M) geleitet wird. Es erwies sich als notwendig, den Gasdurchfluss durch Membranventile zu regulieren und mit Durchflussmessern (K u. L) zu überwachen.

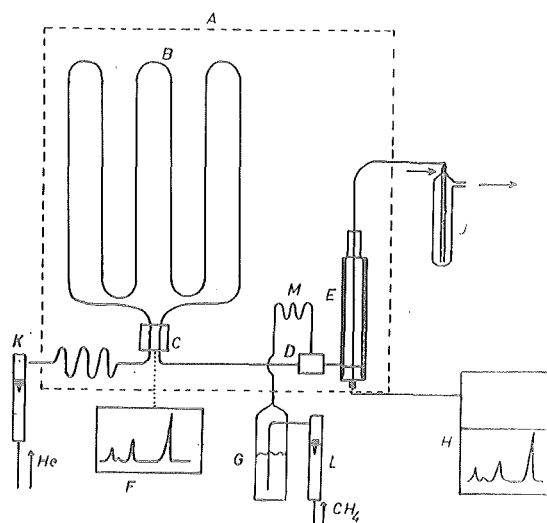


Fig. 5

Radiogaschromatographische Apparatur

Die Zumischung des Nitrobenzoldampfes erfolgt in der Weise, daß Methan durch eine Waschflasche (G) mit Nitrobenzol geleitet wird, die in einem Thermostaten von 120°C steht. Die den Gaschromatographen verlassende aktiven Substanzen werden in der Kühlfalle (J) kondensiert. F ist der Schreiber der Wärmeleitfähigkeitsanzeige, H der der Aktivitätsanzeige.

Das Zählrohr (Fig. 6) besteht aus einem zylindrischen Edelstahlmantel von 18 mm Durchmesser und 45 mm Länge und ist beidseitig mit Teflonscheiben verschlossen, die von Gewinderingen dicht gehalten werden. Der Zähldraht (0,05 mm \varnothing Wolframdraht) ist an den Teflonscheiben befestigt. Diese besitzen ausserdem noch eine Halterung für die Hochspannungszuführung.

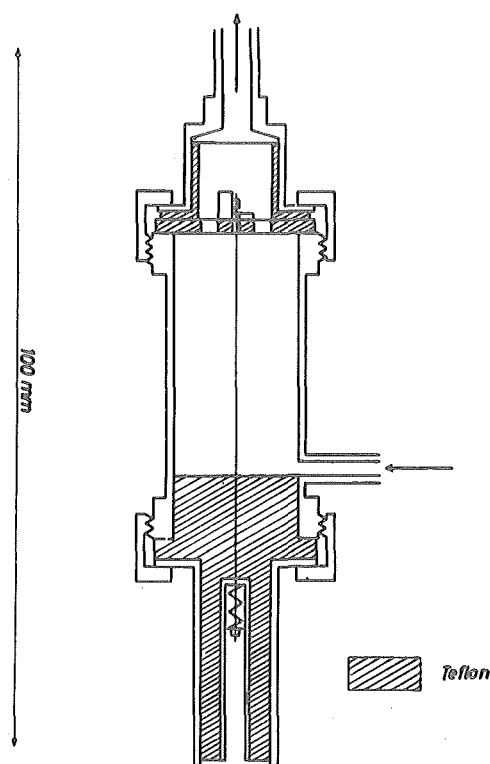


Fig. 6

Gasdurchfluss-Proportional- Zählrohr

Sowohl Gas-Zu- wie Ableitung sind durch Ermeto-Metall-

verschraubungen fest mit dem Gaschromatographen verbunden. Die Erdung des Zählrohres erfolgt direkt über diese metallische Verbindung.

Mit der oben angegebenen Zählgasmischung wurde bei einer Arbeitstemperatur von 210°C ein ca. 50 Volt langes Plateau von 5 % Steigung erhalten, das zwar relativ kurz ist, jedoch gut konstant gehalten werden kann.

Auf Grund der gegebenen Zählrohrgeometrie lässt sich errechnen, daß etwa 90 % aller Tritium-Zerfälle erfasst werden. Der Nulleffekt beträgt ca. 40 Impulse/Min.

Die Empfindlichkeit eines Zählrohres ist ganz allgemein abhängig von dem Verhältnis zwischen Zählrohrvolumen und dem Gasdurchfluss:

$$N = A \frac{v}{f} \cdot g$$

N = Zahl der während des Durchgangs einer Substanz im Zählrohr gemessenen Zerfälle.

A = Absolute Aktivität der durchfliessenden Substanz in Zerfälle/sec.

v = Zählrohrvolumen in ml

f = Gasdurchfluss in ml/sec.

g = Zählrohrbeute-Faktor

Bei der verwendeten Durchflussrate von 35 ml He/min + 70 ml CH_4 + Nitrobenzol ist somit der Nachweis von 10^{-4} μC Tritium noch möglich.

Eine Prüfung der Frage, in welcher Weise eine das Zählrohr durchströmende Substanz die Zählrate beeinflusst, wurde durch eine Impulshöhenanalyse mittels eines Oszillographen vorgenommen. Diese zeigte, daß die Impulse normal verstärkt wurden. Unabhängig davon wurde auch kontrolliert, ob bei Verwendung einer äusseren Strahlenquelle die jeweilige Zählrate beim Durchgang vergleichbarer Menge inaktiver Substanzen beeinflusst wird.

Es ließ sich sicherstellen, dass bei der genannten Zählgaszusammensetzung keine merkliche Veränderung der Zählrate auftrat, wenn die eingesetzten Stoffmengen die 8 mg-Grenze nicht überschritten. Als Prüfung für die Zuverlässigkeit der Methode wurden noch zwei weitere Experimente gemacht.

Einmal wurden gleiche Mengen aktiven Nitrobenzols mit wechselnden Mengen inaktiven Nitrobenzols verdünnt. Die Zählraten blieben unverändert. Zum anderen wurden stei-

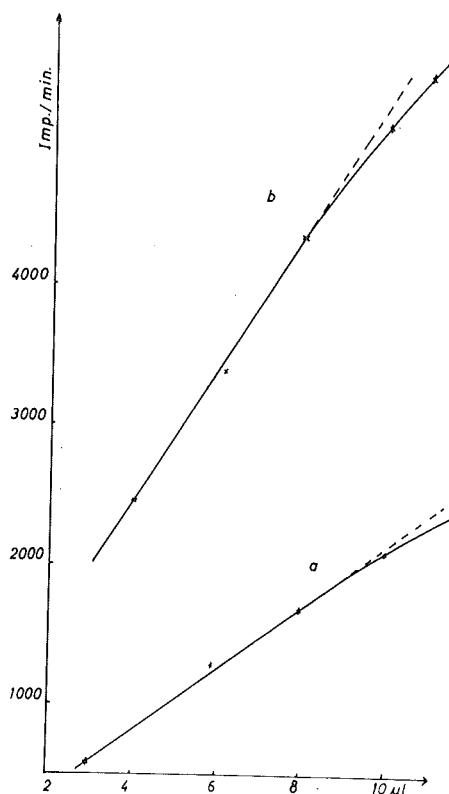


Fig. 7

Anstieg der Zählrate mit der aufgegebenen Substanzmenge bei der Radiogaschromatographie a = Nitrobenzol, b = Toluol, Zählgas 35 ml He/min. + 70 ml CH₄/min. + 4 % Nitrobenzoldampf

gende Mengen aktiven Nitrobenzols und aktiven Toluols aufgegeben, die einen linearen Anstieg der Aktivitätsanzeige ergaben (Fig. 7); (a=Nitrobenzol-Kurve, b=Toluol-Kurve).

Die Nitrierung des Toluols geschieht in folgender Weise:

Von dem gaschromatographisch gereinigten Toluol werden ca. 10 % zurückgehalten und der Hauptteil mononitriert (20): 3 g Toluol werden bei 60°C in eine Mischung von 3 g HNO₃, d = 1,4 und 4 g H₂SO₄, d = 1,98, tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird 30 Min. unter Schütteln auf 60°C gehalten, dann abgekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Das Mononitrotoluol-Gemisch wird in Äther aufgenommen, neutralisiert, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers und des kleinen Restes nicht umgesetzten Toluols wird das zuvor zurückbehaltene Toluol wieder zugesetzt. Die Probe ist nunmehr fertig zur Analyse.

Für die Durchführung einer Analyse wird zunächst eine inaktive Eichlösung durch den Gaschromatographen geschickt, die die zu analysierenden 4 Komponenten in einem Mischungsverhältnis enthält, welches ungefähr der bei der Nitrierung anfallenden prozentualen Zusammensetzung entspricht (ca. 10 % Toluol, 56 % ortho-, 4 % meta- und 30 % para-Nitrotoluol). Das Molverhältnis der Substanzen in der von uns verwendeten Eichlösung beträgt:

Toluol	0,6254
o-Nitrotoluol	0,7497
m-Nitrotoluol	0,1635
p-Nitrotoluol	0,6003

Der Schreiber der Wärmeleitfähigkeitsanzeige verzeichnet den Durchgang der Substanzen sowohl qualitativ als auch quantitativ; die Quantität der Substanz wird in Integrationseinheiten gemessen.

Es ergibt sich für:

Toluol	404	Integrationseinheiten	d. Wärme-Leitf. Anz
o-Nitrotoluol	768	"	"
m-Nitrotoluol	143	"	"
p-Nitrotoluol	592	"	"

Im Anschluss an die Eichlösung wird die zu untersuchende radioaktive Probe durch den Gaschromatographen geschickt. Es ergeben sich folgende Integrationseinheiten der Wärmeleitfähigkeitsanzeige:

Toluol	414
o-Nitrotoluol	614
m-Nitrotoluol	231
p-Nitrotoluol	341

Unter Zugrundelegung der Zahlenwerte der Eichlösung lassen sich daraus folgende Werte für das Molverhältnis errechnen:

Toluol	0,640
o-Nitrotoluol-	0,605
m-Nitrotoluol-	0,264
p-Nitrotoluol-	0,346

Der entscheidende gedankliche Schritt bei der gesamten Ausrechnung ist folgender:

Da beispielsweise beim p-Nitrotoluol die gesamte in para-Stellung des Toluols lokalisierte Tritiumaktivität durch die Nitrogruppe verdrängt worden ist, so ist der Schreiber-ausschlag der Radioaktivitätsanzeige um diesen von der Nitrogruppe verdrängten Anteil Tritium geringer, als wenn die gleiche Molzahl aktives Toluol durch das Proportional-zählrohr strömt. Beim ortho- und beim meta-Nitrotoluol macht der verdrängte Tritiumanteil nur 50 % aus, da jeweils zwei Positionen Tritium enthalten können. Dabei wird von der - bestätigt gefundenen - Annahme ausgegangen, daß kein Isotopieeffekt auftritt, dass also nicht etwa ein H-Atom leichter substituiert wird als ein T-Atom. Man vergleicht jetzt die Aktivitätszählraten (in Impulsen pro Gesamtausschlag des Aktivitätsschreibers) der drei Nitrotoluole mit der Aktivitätszählrate des Toluols und berechnet, wieviel % Aktivität verschwunden sind gegenüber einer gleich grossen (Molverhältnis) Toluolmenge. Das Molverhältnis kann dabei direkt gleich der Einheit "Mol" gesetzt werden.

In Tabelle 1 sind die Werte, die zur Berechnung dienen, zusammengestellt.

Tabelle 1

Zur Berechnung der Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül nach der Methode der Radiogaschromatographie

	2	3	4	5	6	7
Toluol	414	0,642	5 570	8 680		
o-Nitrotoluol	614	0,598	3 992	6 680	2 000	23,1 %
m-Nitrotoluol	231	0,264	2 116	8 025	655	7,5 %
p-Nitrotoluol	341	0,346	2 630	7 600	1 080	11,6 %

Die Tabelle 1 verzeichnet in Spalte 2 die Integrations-einheiten der Wärmeleitfähigkeitsanzeige der radioaktiven Substanz, in Spalte 3 das aus Spalte 2 und dem Molverhältnis der Eichlösung errechenbare Molverhältnis der aktiven Substanz, in Spalte 4 die gemessenen Aktivitäten in Impulsen pro Gesamtausschlag des Schreibers, in Spalte 5 die auf ein Mol umgerechneten Aktivitäten, in Spalte 6 die Differenzen zwischen der Aktivität von 1 Mol Toluol und 1 Mol des jeweiligen Nitrotoluols und die Spalte 7 schliesslich den Prozentsatz des Aktivitätsschwundes, verglichen mit der Aktivität des Toluols.

Die gefundenen Werte geben nunmehr die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül in Prozenten an, wobei die Aktivität der Seitenkette durch Differenzbildung bestimmt wird.

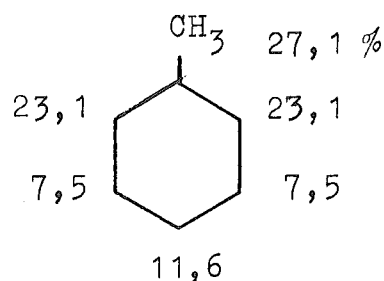


Fig. 8 zeigt ein Diagramm einer radiogaschromatographischen Analyse mit den Kurven von Wärmeleitfähigkeitsanzeige und Radioaktivitätsanzeige.

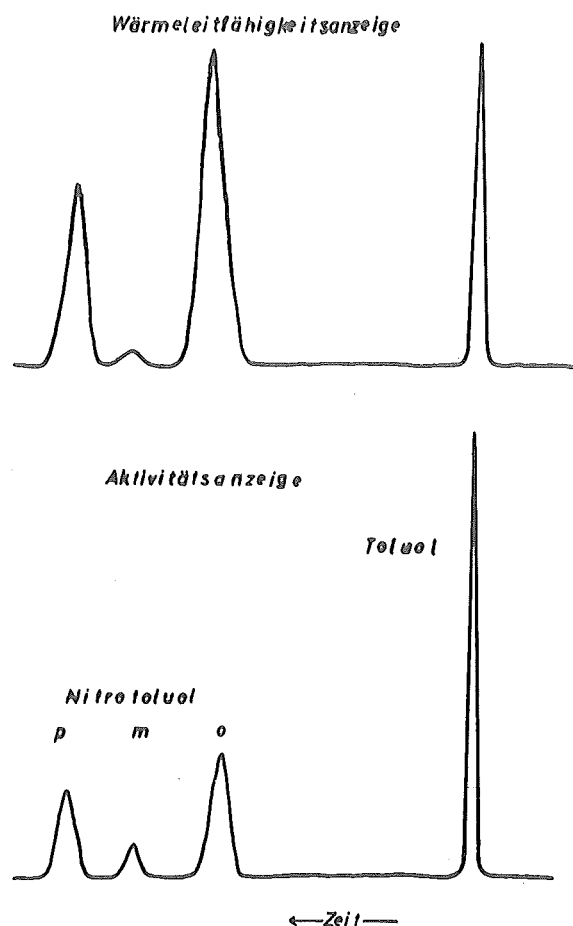


Fig. 8

Diagramm einer radiogaschromatographischen Analyse

B 2 Technik des Markierens

B 2.1 Apparatur, Allgemeines

Das verwendete Tritium-Gas wurde aus Amersham, England, bezogen. Es besteht zu 95 % aus T_2/H_2 ; die 5 % Verunreinigungen bestehen aus 3He und Spuren von Kohlenwasserstoffen.

Hat man eine Markierungsreaktion mit dem Tritium durchgeführt, so enthält es nach dem Abtrennen des Reaktions-

produktes immer noch Spuren der Zersetzungsprodukte der markierten organischen Substanz (in unserem Falle vorwiegend Methan), die durch flüssigen Stickstoff ($K_p = -195^{\circ}\text{C}$) nicht vollständig ausgefroren worden sind (Schmelzpunkt des Methans $= -182,5^{\circ}\text{C}$). Zur Säuberung des Tritiums von diesen Zersetzungsprodukten und von dem durch den Tritiumzerfall gebildeten ^3He dient ein Uranofen.

Dieser (Fig. 9) besteht aus einem an einem Ende zugeschmolzenen Supremax-Glasrohr A mit Schliffhahn B und Ansatzstück C. Am Ende des Glasrohres liegt ein ca. 2 g schwerer Uranbarren D, abgetrennt von dem vorderen Teil

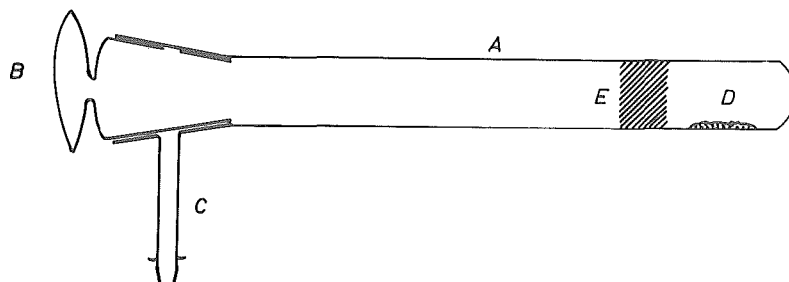


Fig. 9

Uranofen zum Reinigen von Tritium-Gas

des Rohres durch einen Stopfen aus Quarzwolle E.

Vor Inbetriebnahme des Uranofens muss das Uran aktiviert werden. Hierzu setzt man den Uranofen mit seinem Ansatzstück C in G auf die Apparatur Fig. 10, evakuiert und erhitzt das Uran zur Austreibung adsorbierter Luft mittels eines geeichten Rohrofens längere Zeit auf ca. 436°C . Wenn der Stand des Manometers B (McLeod) sich nicht mehr ändert, lässt man die Temperatur auf 250°C sinken und füllt die Apparatur über den Schlauchansatz mit Hahn H mit Wasserstoff von Atmosphärendruck. Nach ca. 15-stündigem Erhitzen wird der Wasserstoff erst langsam, dann immer schneller absorbiert: es bildet sich Uranhydrid UH_3 . Wenn das Uran keinen Wasserstoff mehr aufnimmt, wird die Apparatur evakuiert und das Uran auf ca. 436°C erhitzt. Der Dampfdruck des UH_3 (Tabelle 2) beträgt bei dieser Temperatur 760 mm Hg. Wenn kein Wasserstoff mehr abgegeben wird, wird der Rohrofen entfernt und man lässt erkalten. Das Uranmetall liegt nunmehr in aktiviertem Zustand vor, d. h. es kann bereits bei Zimmertemperatur Wasserstoff binden. Töplert man verunreinigtes Tritiumgas in den Uranofen, so reagiert das Tritium mit dem Uran zu UT_3 , die Verunreinigungen jedoch bleiben in gasförmigem Zustand und können nach ca. 1 Stunde abgesaugt werden. Erhitzt man den Ofen wieder auf 436°C , so wird das gereinigte Tritium in Freiheit gesetzt und steht zu erneutem Gebrauch zur Verfügung. Es wird dann über die Kugel A (Fig. 10) in den Vorratsbehälter E getöplert.

Der Uranofen kann mehrere Monate ohne erneute Aktivierung des Uranmetalls benutzt werden. Der Dampfdruck des Wasserstoffs über dem Uranhydrid lässt sich berechnen nach der Formel (21):

$$1 \log p = - \frac{4480}{T} + 9,20$$

Wobei p = mm Hg Wasserstoff und T = absolute Temperatur in $^{\circ}\text{K}$. Einige Wertepaare zeigt die Tabelle 2:

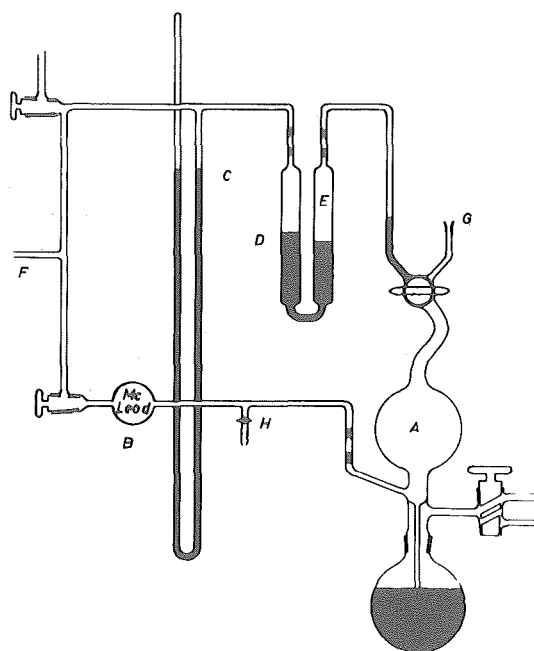


Fig. 10

Tritium-Apparatur

Tabelle 2

Dampfdruck des Wasserstoffs über Uranhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur

$t^{\circ}\text{Celsius}$	$T^{\circ}\text{Kelvin}$	$p \text{ (mm Hg)}$
25	298	$1,4 \cdot 10^{-6}$
200	473	0,86
250	523	4,1
300	573	23,5
350	623	100,0
400	673	339,0
436	709	760,0

B 2.2 Markierung mit Tritium-Gas ohne äussere Energiezufuhr

WILZBACH fand 1956 eine einfache und schonende Markierungsmethode für organische Substanzen, die inzwischen nach ihm benannt wird (6). Wasserstoffhaltige Substanzen werden radioaktiv, wenn man sie einige Tage einer Tritium-Atmosphäre aussetzt. Die Strahlungsschäden sind dabei um ca. eine Grössenordnung geringer als bei der weiter unten zu besprechenden Rückstossmarkierung (ca. 5 % gegenüber 50 % der Ausgangssubstanz), was ein Ansteigen der erzielbaren spezifischen Aktivitäten um eine Grössenordnung (auf ca. 100 mC/g) zur Folge hat. Die anzuwendenden Tritium-Mengen sind meist in der Grössenordnung von einigen Curie, wovon ca. 1 % pro Tag inkorporiert wird. Es ergeben sich so Werte für die Markierung einer Substanz von ca. 0,02 bis 2,2 mC pro Tag und Curie.

Zur Durchführung einer Markierung nach WILZBACH wird das Reaktionsgefäss Fig. 11 mit seinem Ansatz A in G auf die Apparatur Fig. 10 gesetzt und das Tritium über die Kugel A (Fig. 10) in dieses Gefäss getöplert. Mit Hilfe der beiden Manometer C und D, Fig. 10, lässt sich der genaue Tritium-Gasdruck einregulieren. Bei der Verengung hinter dem Schliff A (Fig. 11) wird das Gefäss abgeschmolzen. Die Ampulle C mit Toluol wird durch Schütteln zertrümmert und die Reaktion beginnt. Nach der Einwirkungszeit, die in der Grössenordnung von Tagen liegt, wird das Reaktionsgefäss über die Seite B mit Hilfe eines mit zwei Ansatzschliffen versehenen U-förmig gebogenen Glasrohres wieder an die Apparatur Fig. 10 angeschlossen. Man taucht das Reaktionsgefäss etwa zur Hälfte in flüssigen Stickstoff; das Reaktionsprodukt sowie die meisten Zersetzungsprodukte werden dabei ausgefroren. Dann zertrümmert man das Brechsiegel in B (Fig. 11) mit Hilfe eines Eisenstückes, das von ausserhalb mit einem Magneten dirigiert wird. Das T_2 -Gas wird jetzt wieder in den Vorratsbehälter E der Apparatur Fig. 10 getöplert, von wo es später zur Reinigung in den Uranofen gebracht werden kann.

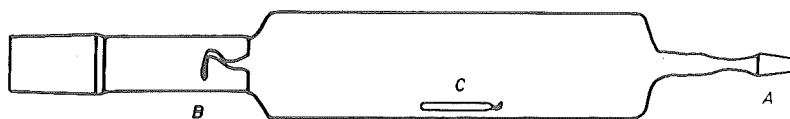


Fig. 11

Reaktionsgefäß zur Tritierung

Wenn es darauf ankommt, möglichst die gesamte β -Zerfalls-Energie im Gassystem zu absorbieren, wird man zweckmässigerweise ein etwas grösseres Reaktions-Gefäß nehmen. DORFMANN (22) zeigte, dass ca. die Hälfte der Energie der Tritium-Strahlung im Gas absorbiert wird, wenn das Produkt von Gasdichte und Radius des (kugelförmigen) Bestrahlungsgefäßes $0,08 \text{ mg/cm}^2$ beträgt. Die Gasdichte von Toluol-Dampf von 20 mm Hg beträgt $0,11 \text{ mg/cm}^3$. Daraus errechnet sich nach $d_{1/2} = 0,08:0,11$ ein Halbwertsradius von $d_{1/2} = 0,73 \text{ cm}$. Bei einem Bestrahlungsgefäß von wenigen cm Radius wird die β -Energie also fast vollständig absorbiert.

2.2.1 Untersuchung der Abhängigkeit der Tritium-Verteilung im Toluolmolekül von der Bestrahlungszeit

Um festzustellen, ob die Dauer der Einwirkungszeit von

Tritium-Gas auf Toluol Einfluss auf die Verteilung des Tritiums im markierten Molekül hat, wurde folgender Versuch durchgeführt: Ein 2 l - Gefäß (Fig. 12) wird nach mehrstündigem Evakuieren in A abgeschmolzen.

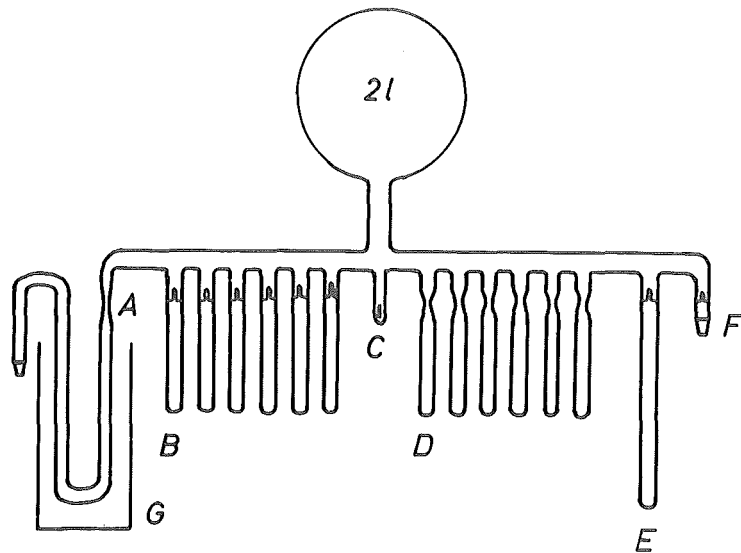


Fig. 12

Reaktionsgefäß zur Untersuchung der Abhängigkeit der Tritiumverteilung im Toluolmolekül von der Bestrahlungszeit

Das Brechsiegel einer Tritium-Ampulle mit 2 Curie Tritium (E) wird mit einem mittels Magnet aus C gehalten Eisenstück zertrümmert; das Tritium verteilt sich in der Apparatur. Nun wird auf die gleiche Weise das Brechsiegel der ersten von sechs Ampullen mit Toluol (B) geöffnet, das Toluol verdampft in das Reaktionsgefäß und die Reaktion beginnt.

Nach 5 Tagen (also 10 Curie-Tagen; cd) wird die Substanz in der ersten von sechs Ampullen D mit flüssigem Stick-

stoff ausgefroren und die Ampulle abgeschmolzen.

Jetzt wird die zweite der sechs Ampullen B geöffnet, und eine gleich grosse Menge Toluol kann unter den gleichen Bedingungen mit Tritium reagieren.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengetragen. Daraus ist abzulesen, dass bei längerer Dauer eines Versuches die Einwirkungszeit auf die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül ohne jeden Einfluss ist.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Tritiumverteilung im Toluol-Molekül von der Reaktionszeit (Curie-Tage = cd) beim WILZBACH-Verfahren ohne äussere Energiezufuhr

Stellung des Tritiums	10cd	14cd	20cd	30cd	36cd	56cd
Seitenkette %	7,0	8,3	6,9	8,0	7,9	7,3
1/2 ortho-Stellung %	28,5	27,9	28,0	28,1	27,8	28,0
1/2 meta-Stellung %	10,8	10,5	10,4	10,6	10,7	10,5
para-Stellung %	14,3	14,9	16,3	14,6	15,1	15,7

Volumen des Reaktionsgefässes 2000 cm³

Tritium-Druck 0,3 mm Hg = 2 Curie

Toluol-Druck = 14 - 18 Hg = 150 - 200 mg

2.2.2 Einfluss des Toluoldampfdruckes und der Bestrahlungszeit auf die Tritiumverteilung im Toluol-molekül

Um die Abhängigkeit der Tritiumverteilung im Toluolmolekül von 1. dem Toluol-Dampfdruck und 2. von kurzen Bestrahlungszeiten zu untersuchen, wurde die Apparatur Fig. 13 gebaut, Nachdem diese evakuiert wurde, wird sie in A ab-

geschmolzen. Dann öffnet man die Tritium-Ampulle B mit 2 Curie Tritium-Inhalt.

Das Tritium verteilt sich über die gesamte Apparatur. Nun wird die Apparatur in C, D und E durch Abschmelzen in 4 gleich grosse Räume unterteilt. Jedes Teilstück der Apparatur enthält 3 Ampullen mit Toluol, und zwar bei F, G, H und I. Die jeweils erste dieser 3 Toluol-Ampullen jedes Apparatur-Teilstücks enthält unterschiedliche Mengen an Toluol und zwar für die ersten Ampullenreihe gilt Nr. 1; 456,7 mg Nr.2; 424,8 mg, und Nr. 3; 156,6 mg und Nr. 4; 107,0 mg (siehe Tabelle 4)

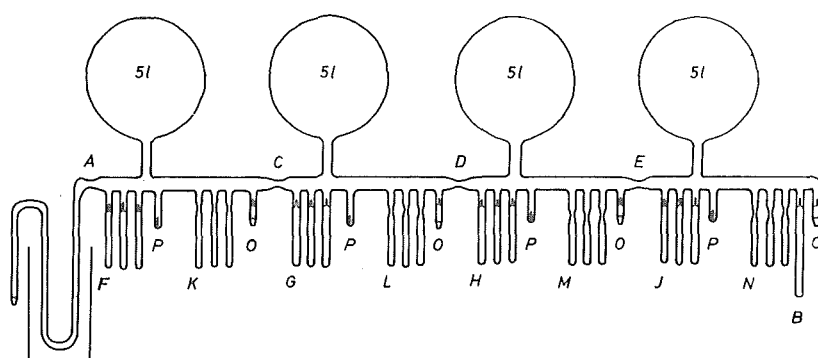


Fig. 13

Apparatur zur Untersuchung der Abhängigkeit der G_T -Werte und der Tritium-Verteilung vom Tritium-Toluol-Verhältnis

Auf jede dieser unterschiedlichen Mengen Toluol kommt die gleiche Menge Tritium-Gas zur Einwirkung. Es ergibt sich, (Tab. 4) dass bei grosser Toluol-Menge relativ viel

Tritium in die Seitenkette des Toluols eingebaut wird. Bei fallendem Toluol-Dampfdruck nimmt die Menge an Tritium in der Seitenkette ab. In Fig. 14 (a = Kurve bei 132 h) ist der Kurvenverlauf bei konstanter Bestrahlungszeit wiedergegeben. Diesbezügliche spätere Versuche mit noch längerer Bestrahlungszeit (Fig. 14 Kurve b = 568 h) zeigen, dass die Unterschiede in der Seitenketten-Aktivität zwischen den Gefäßen mit hohem und denen mit niedrigerem Toluol-Dampfdruck dann nicht mehr so ausgeprägt sind. Das kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass die Menge der bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte mit der Zeit ansteigt. Wahrscheinlich wirken diese Zersetzungsprodukte wie Radikalfänger.

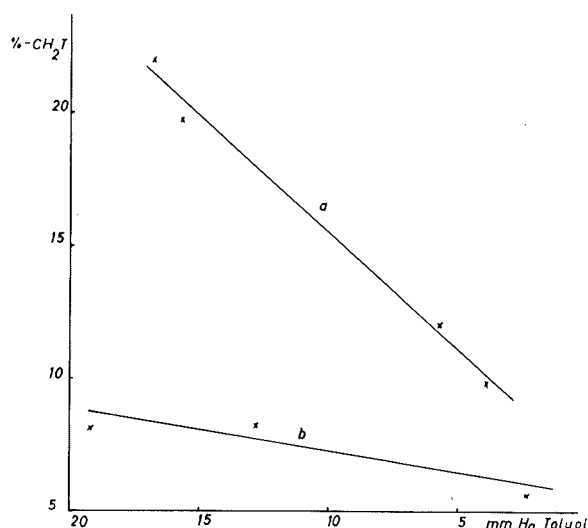


Fig. 14

Abhängigkeit der ³H-Aktivität der
Seitenkette vom Toluol-Dampfdruck

a = bei 132 h Reaktionszeit

b = bei 568 h Reaktionszeit

Die G_T-Werte (Tabelle 4) (G_T = Anzahl der inkorporierten Tritium-Atome pro absorbierte 100 eV) zeigen für jede

Tabelle 4

G_T - Werte und Tritium-Verteilung in Abhängigkeit vom Tritium-Toluol-Verhältnis
(WILZBACH-Verfahren ohne äussere Energiezufuhr)

Zeit (h)	Druck (mm Hg)	Menge (mg)	G_T $\times 10^{-2}$	Toluol mC	^3H -Verteilung in %				
					Seiten- kette	Ring	^3H -Verteilung im Ring		
							ortho	meta	para
132	16,8	456,7	1,3	0,32	22,0	78,0	29,5	13,7	13,6
132	15,7	424,8	1,5	0,37	19,7	80,3	30,1	12,8	14,2
132	5,7	156,6	1,8	0,42	12,0	88,0	28,7	13,5	15,6
132	3,9	107,0	1,5	0,36	9,8	90,2	29,0	13,0	16,0
324	22,4	608,7	1,0	0,59	12,5	87,5	27,8	14,1	16,2
324	12,7	341,1	1,5	0,88	6,9	93,1	30,0	12,2	15,8
324	2,7	73,8	1,5	0,87	6,0	94,0	29,8	13,2	15,0
568	19,2	562,7	0,4	0,88	8,1	91,9	28,6	12,2	16,4
568	12,8	377,2	0,5	1,09	8,2	91,8	27,9	13,0	18,2
568	2,3	67,0	0,5	1,10	5,6	94,4	29,1	13,3	15,2

Volumen des Reaktionsgefässes = 5000 cm^3

Tritium-Menge: 0,5 Curie, Tritium-Druck: 0,03 mm Hg

Bestrahlungszeit einen annähernd konstanten Wert, was darauf hindeutet, dass bei jedem Tritium-Einbau in ein Toluol-Molekül eine gleich grosse Zahl an Zersetzungsprodukten gebildet wird. Die Schwankungen innerhalb einer Zeitgruppe (z. B. der Wert 1,0 und die beiden 1,5-Werte in der 324-Stunden-Gruppe) liegen an der mehr oder weniger vollständigen Rückgewinnung der aufgegebenen Toluol-Menge. Der auffallend starke Rückgang der G_T -Werte in

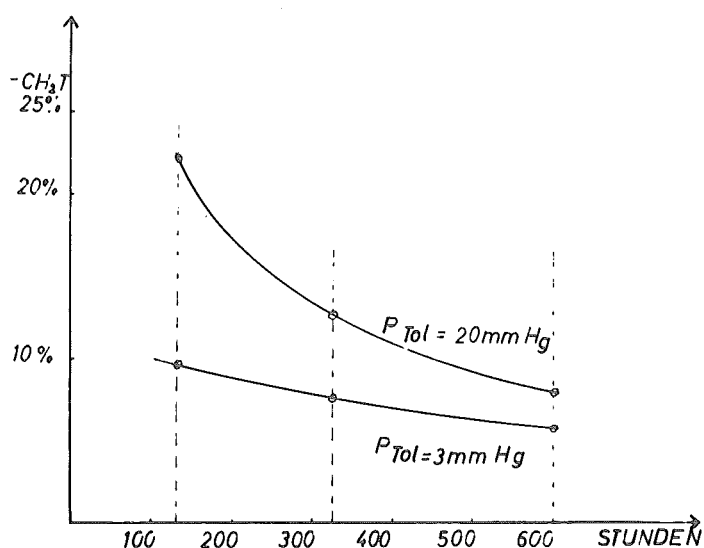


Fig. 15

Abhängigkeit der ^3H -Aktivität in der Seitenkette des Toluols von der Bestrahlungszeit bei zwei Toluol-Dampfdrucken

der 568 Stunden-Gruppe dürfte auf dem starken Anstieg der Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte beruhen, die (wie Methan) nicht vollständig ausgefroren werden können und sich addieren.

Trägt man die Seitenketten- ^3H -Aktivität der Proben gleichen Toluol-Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit auf, so erhält man bei hohen Toluol-Dampfdrucken eine anfänglich steil abfallende Kurve (Fig. 15

$P_{\text{Tol.}} = 20 \text{ mm Hg}$), bei niedrigeren Toluoldampfdrucken wird die Kurve flach ($P_{\text{Tol.}} = 3 \text{ mm Hg}$). Das Erstaunliche ist, daß ungeachtet der verschiedenen Anteile von Tritium in der Seitenkette die Tritium-Verteilung innerhalb des Ringes recht konstant bleibt.

2.2.3 Einfluss des T_2 -Druckes auf die Menge des inkorporierten Tritiums und auf die Verteilung des Tritiums im Toluol-Molekül

Hierzu ist zu vermerken, dass WILZBACH (23) in einer seiner Publikationen feststellte: der G_T -Wert (die Anzahl inkorporierter T-Atome pro 100 eV) ist dem Tritium-Gasdruck proportional. Diese recht wichtige Feststellung konnten wir nicht bestätigen. Vielmehr kann nach unseren Ergebnissen nicht der Tritium-Druck, sondern die Tritium-Menge verantwortlich sein.

Fig. 16 zeigt unsere Versuchsanordnung:

Nach Evakuierung des gesamten Systems wird in A und B abgeschmolzen. Dann wird die Tritiumampulle C geöffnet und die Tritium-Menge von 0,4 Curie verteilt sich gleichmässig über die beiden 1 l - Gefässe.

Anschliessend wird die Apparatur in D durch Abschmelzen unterteilt. Durch Zertrümmern des Siegels H wird dann die linke Apparatur um das 3 l - Volumen vergrössert. Nunmehr werden die beiden Ampullen mit Toluol, F und G, zertrümmert, die eine berechnete Menge Toluol enthalten, sodass in beiden Hälften der Apparatur gleicher Toluol-Dampfdruck herrscht.

Der Versuch ergibt eindeutig, dass in beiden Räumen gleich viel Tritium in Toluol inkorporiert wurde. Es kann also für eine Inkorporation nicht der Tritium-Dampfdruck entscheidend sein, vielmehr ist es die zur Verfügung stehende Tritium-Menge.

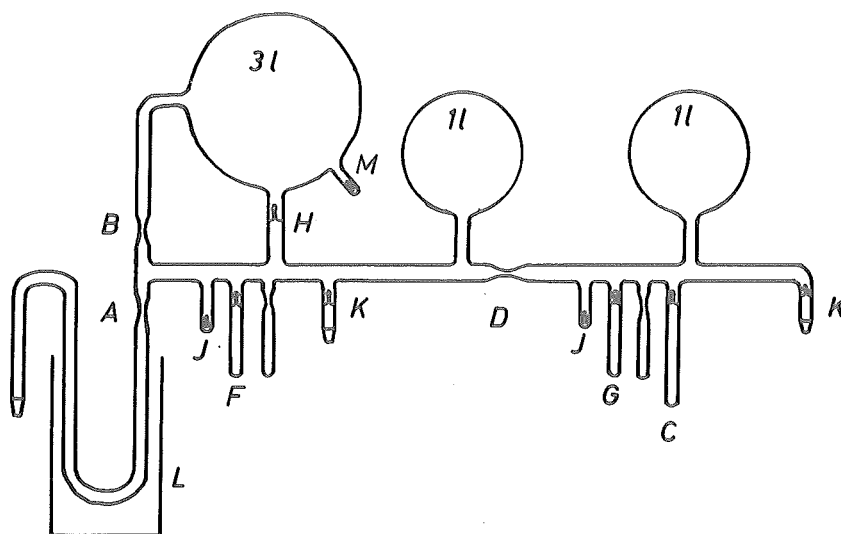


Fig. 16

Apparatur zur Untersuchung der Abhängigkeit der Tritium-Aktivität und der Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül vom Tritium-Druck

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Ausserdem ist bemerkenswert, dass die Verteilung des Tritiums auf Seitenkette und Ring ungefähr gleich geblieben ist. In weiteren Experimenten (Tabelle 6) haben wir nun die Tritium-Menge variiert und den Toluol-Dampfdruck konstant gehalten. Wie zu erwarten, ist die resultierende Toluol-Aktivität der angewendeten Tritium-Menge ungefähr proportional.

2.2.4 Der Einfluss von Iod als Radikalfänger auf die inkorporierte ^3H -Menge und auf die ^3H -Verteilung im Toluol-Molekül

Setzt man zu einem Gasgemisch aus Toluoldampf und Tritium

Iod-Dampf zu (der allgemein als Radikalfänger wirkt), so zeigt sich hier, eigentlich entgegen der Erwartung, kein Einfluss auf die Markierungsreaktion. Weder die inkorporierte Tritium-Menge noch die Tritium-Verteilung innerhalb des Toluol-Moleküls ändert sich, wie aus Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 5

Tritium-Aktivität und Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül in Abhängigkeit vom Tritium-Druck (WILZBACH-Verfahren ohne äussere Energiezufuhr)

Tritium		Volumen	Toluol		³ H-Verteilung in %				
mm Hg		ml	mg	mC	Seitenkette	Ring	³ H-Verteilung im Ring		
							ortho	meta	para
0,062		1000	122,3	0,11	43,3	47,7	29,6	13,0	14,8
0,015		4000	510,6	0,10	47,2	52,8	29,3	13,4	14,5

Reaktionszeit = 96 Stunden. Toluoldampfdruck in beiden Versuchen = 22 mm Hg. Tritium-Menge: 0,2 Curie in beiden Versuchen.

Tabelle 6

Abhängigkeit der Tritium-Aktivität des Toluol-Moleküls von der Tritium-Menge (WILZBACH-Verfahren ohne äussere Energiezufuhr)

Tritium ⁺⁾		Toluol			
mm Hg	mC	rein			markiert
		mm Hg	mg		mC
0,001	1,3	18	23,7		0,012
0,003	3,9	18	23,7		0,052

+) das Tritium enthielt eine geringe Verunreinigung an Wasserstoff.

Das Volumen des Reaktionsgefässes = 1000 ml
Reaktionszeit = 24 Stunden

Tabelle 7

Einfluss von Jod als Radikalfänger auf die inkorporierte Tritium-Aktivität und die Verteilung im Toluol-Molekül (WILZBACH-Verfahren ohne äussere Energiezufuhr)

+) Tritium mm Hg	Jod mm Hg	Toluol mC	³ H-Verteilung in %				
			Seiten- kette	Ring	³ H-Verteilung im Ring		
					ortho	meta	para
0,3	0,3	0,865	7,5	92,5	30,1	14,8	12,5
0,3	-	0,890	8,0	92,0	28,5	17,0	13,0

+) das Tritium enthielt eine kleine Verunreinigung an H₂

Volumen des Reaktionsgefässes = 1000 cm³

Reaktionszeit = 10 Tage; Tritium-Menge = 1 Curie;

Toluol-Menge = 20 mg; Toluol-Druck = 15 mm Hg

B 2.3 Markierung mit Tritium-Gas unter Zufuhr von äusserer Energie

Dem Tritiumgas kommen bei einer WILZBACH-Markierung zwei Funktionen zu. Einmal liefert es das einzubauende Isotop. Dazu sind mC-Mengen erforderlich. Zum anderen aber liefert es durch seine Strahlung die Energie, durch die ein Einbau erst möglich wird. Dazu sind Curie-Mengen erforderlich.

Führt man nun einem Reaktionsgemisch, bestehend aus Tritium und organischer Substanz, noch zusätzlich Energie von aussen zu, so lässt sich bei Verwendung gleicher Tritiummengen die Einwirkungszeit von der Grössenordnung Tage auf Minuten herabsetzen. Oder man benötigt sehr viel weniger Tritium, um dieselbe Aktivität zu erhalten. Dem Tritium fällt hier nur noch die Rolle des zu inkorporierenden Isotops zu, nicht mehr die des Energielieferanten. -

B 2.3.1 Markierung unter Einwirkung einer hochfrequenten Wechselspannung

WILZBACH (7, siehe auch 8) führte eine Methode ein, bei der durch ein hochfrequentes Wechselfeld die Gas-moleküle angeregt und reaktionsfähig gemacht werden. Zur Durchführung einer solchen " Bestrahlung " legt man an die Wandung des Reaktionsgefäßes, in welchem sich Substanz und Tritium befinden, die Pole eines hochfrequenten Wechselspannungs-Transformators an, etwa eines Tesla-Lecksuchers. Es genügt, zwei geldstückgrosse Metallfolien C und D an die äussere Wandung des Reaktionsgefäßes anzubringen (Fig. 17). Bereits nach wenigen Minuten Einwirkungszeit ist die Substanz stark tritiert, wie sie es ohne Energiezufuhr erst nach mehreren Curie-Tagen wäre. Allerdings ist diese Methode nicht so schonend wie die Behandlung ohne äussere Energiezufuhr. Es treten bedeutend mehr Zersetzungsprodukte auf, folglich muss das Toluol intensiver gereinigt werden.

Eine Energiebetrachtung liefert folgende Anhaltspunkte: Der Tesla-Induktor hat eine Leistung von ca. 15 Watt, auf Volt und Amper aufgeteilt würde sich eine Spannung von 15 kV und eine Stromstärke von 1 mA ergeben.

Pro Minute entspricht das einer Energie von $5,6 \cdot 10^{15}$ MeV, wovon aber höchstens 1 % zur Molekülanregung " genutzt " werden, also $5,6 \cdot 10^{13}$ MeV. 1 Curie Tritium liefert pro Minute nur $1,26 \cdot 10^{10}$ MeV; man würde also 4 700 Minuten, d. h. 3,3 Tage benötigen, um die gleiche Energie zu erzeugen wie ein Tesla-Induktor in einer Minute. Die

Wirksamkeit wird mithin um den Faktor 10^3 bis 10^4 herauf-
gesetzt. Tabelle 8 gibt die Versuchsergebnisse wieder.
Es zeigt sich, dass nach einer Reaktionszeit von 30 sec.
67 % der gesamten inkorporierten Aktivität in der Seiten-
kette ist. Dieser Betrag sinkt mit grösser werdenden
Einwirkungszeit ab auf 13,3 % bei 600 sec. Dauer.

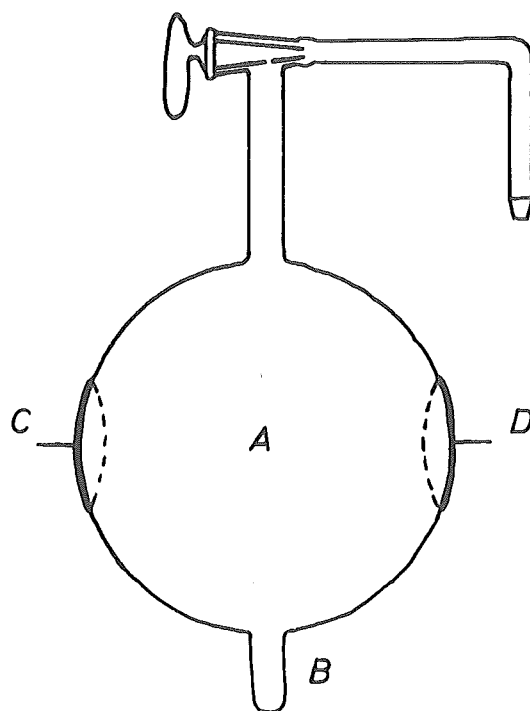


Fig. 17

Bestrahlungsgefäss für die Zufuhr von
Tesla-Energie. Volumen 500 ml

Tabelle 8

Markierung durch Tesla-Entladung

Tritium	Zeit	Toluol	³ H-Verteilung in %				
			Seiten- kette	Ring	³ H-Verteilung im Ring		
mm Hg	sec	mC			ortho	meta	para
0,6	30	43,0	67,0	33,0	29,0	13,5	15,0
0,6	120	45,0	35,4	64,6	28,8	13,6	15,3
0,6	300	52,5	15,9	84,1	29,1	13,7	14,4
0,6	600	81,0	13,3	86,7	28,8	13,6	15,5

Volumen des Reaktionsgefäßes = 500 cm³

0,6 mm Hg Tritium entspricht 1 Curie

Toluol-Dampfdruck = 20 mm Hg

Es zeigt sich ferner, dass während der Reaktion die Tritium-Verteilung innerhalb des Ringes konstant bleibt. Die spezifischen Aktivitäten (Tabelle 8, 3. Spalte) steigen nicht proportional der Reaktionszeit an wegen der zahlreichen Zersetzungsprodukte, die bei der Tesla-Bestrahlung auftreten. Darauf wird später noch eingegangen werden.

Da wir damit rechnen mussten, dass eine Umlagerung im Toluolmolekül unter den herrschenden Versuchsbedingungen stattfinden könnte, versuchten wir festzustellen, ob durch die Energiezufuhr innerhalb des Moleküls eventuell eine Isomerisierung erfolgen kann. Aus diesem Grunde haben wir folgenden Versuch angesetzt:

In das Reaktionsgefäß (Fig. 17) wurde seitenkettentriertes Toluol von 20 mm Hg Druck gegeben und dieses für 30 Minuten der Tesla-Bestrahlung ausgesetzt. Es erfolgte dabei keine Isomerisierung.

Aus Tabelle 8 und Fig. 18 ist die Abhängigkeit der Seitenkettenaktivität von der Reaktionszeit zu erkennen. Das Absinken der in der Seitenkette lokalisierten Aktivität mit fortschreitender Reaktionszeit scheint auf die in immer grösserer Menge anfallenden Fragmente zurückzuführen

zu sein, die sich als Stosspartner für die angeregten Moleküle anbieten.

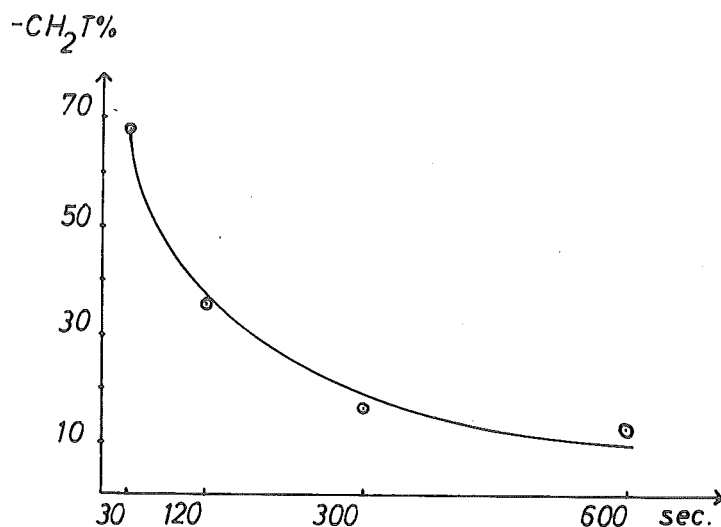


Fig. 18

Abnahme der ^3H -Aktivität der Methylgruppe des Toluols mit der Einwirkungszeit bei der Tesla-Bestrahlung

B 2.3.2 Markierung unter Einwirkung von γ -Strahlen (9)

γ -Strahlen sind sehr energiereich: ein einzelnes Molekül vermag kaum, die gesamte Energie eines γ -Quants in einem einzigen Elementarakt zu absorbieren. ^{60}Co beispielsweise sendet Quanten von 1,17 und 1,33 MeV aus. Diese Energie wird in Stufen abgegeben, wobei zunächst Elektronen durch Paarbildung, dann Compton- und schliesslich Photoelektronen erzeugt werden. Diese primär erzeugten Elektronen sind so energiereich, dass sie ihrerseits auch noch Elektronen aus den Hüllen der Moleküle ausschlagen können, sog. Sekundärelektronen; dadurch hat jedes absorbierte γ -Quant

eine grosse Zahl von Ionen, Radikalen und angeregten Molekülen zur Folge.

Allerdings dürfte sicher sein, dass auch hier die eingestrahlte und absorbierte Energie grösser sein muss als die von dem System selbst durch Tritium-Zerfall erzeugte β -Energie, um ins Gewicht zu fallen.

Tabelle 9

γ -Bestrahlung

Tritium Curie	Zeit Tage	Toluol		Tritiumverteilung %			
		mg	mG	Seiten- kette	ortho	meta	para
0,2	7	39	4,8	6,7	29,8	12,3	15,8
0,2 ⁺⁾	7	39	4,7	6,9	30,0	12,2	15,8

+) Vergleichsprobe ohne Bestrahlung

Volumen des Reaktionsgefässes = 300 cm³

Tritium-Druck = 0,2 mm Hg; Toluol-Dampf-

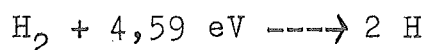
druck = 24 mm Hg

Als orientierender Versuch wurden 300 ml Toluol-Dampf (24 Torr) mit 0,2 Curie Tritium 7 Tage mit einer ⁶⁰Co-Quelle bestrahlt. Die Gesamtdosis betrug ca. $2,8 \cdot 10^7$ r. Unter der Annahme, dass im Toluol-Dampf gleich viele Ionisationsakte hervorgerufen werden wie in Luft, betrug die gesamte eingestrahlte Energiemenge $2 \cdot 10^6$ MeV, die Eigenstrahlung des Tritiums $2,6 \cdot 10^{13}$ MeV.

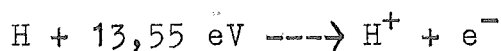
Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse. Daraus geht hervor, dass die γ -Einstrahlung nicht zu einer Kettenreaktion führte und dass mithin die eingestrahlte Energie zu gering war, um einen sichtbaren Unterschied der Zahlenwerte der bestrahlten und der unbestrahlten Probe hervorzurufen.

B 2.3.3 Markierung unter Einfluss von UV-Strahlung

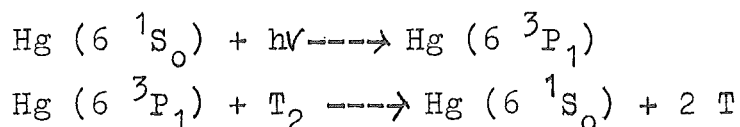
Um die erforderliche Anregungsenergie zu liefern, lässt sich auch Licht verwenden (10). Es findet aber nur dann eine Reaktion statt, wenn das eingestrahlte Licht auch tatsächlich vom System absorbiert wird. Die Energie der Lichtquanten erstreckt sich im sichtbaren und ultravioletten Bereich von 2 - 5 eV (40 - 120 Kcal pro Mol). Die Energie der 2537 Å - Linie beträgt 4,88 eV. Um ein H₂-Molekül in 2 H zu spalten, sind nur 4,59 eV erforderlich:



Hingegen beträgt die Ionisationsenergie des Wasserstoffs sehr viel mehr, nämlich 13,55 eV:

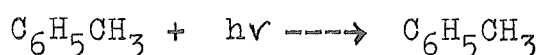


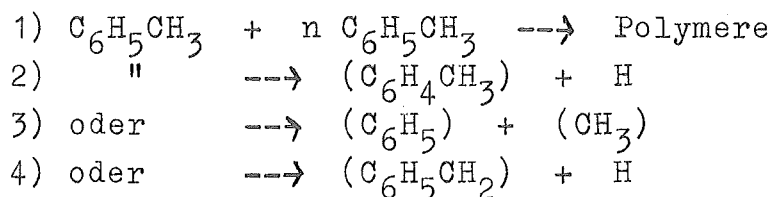
Die eingestrahlte Energie reicht also aus zur Dissoziation und zur Anregung des Tritiums, nicht aber zur Ionisation. Durch Lichtquanten werden mithin radikalische Prozesse ausgelöst. Zum Unterschied zur energiereichen γ-Strahlung wird hier die Energie eines (absorbierten) Lichtquants nur auf ein einziges Molekül übertragen. Wenn man die Bestrahlung in Gegenwart von Hg-Dampf durchführt, so erfolgt eine Anregung der Hg-Atome, d. h. der Resonanzlinie bei 2537 Å (24 u. 25). Die Energie kann dann von den Hg-Atomen weiter transferiert werden.



Ein(angeregtes) Tritium-Atom vermag jetzt, mit den zu markierenden Molekülen zu reagieren.

Hinzu kommt noch, dass Licht von 2537 Å von Aromaten im π - Elektronensystem absorbiert wird (26). Dabei bieten sich im Falle des Toluols folgende Reaktionsmöglichkeiten an:





Reaktion 4) ist möglich, weil durch Hyperkonjugation die Anregung des Ringes in die Seitenkette weitergegeben wird. Die bei den Reaktionen 2 - 4 entstehenden Bruchstücke können jetzt mit T_2 zu markierten Verbindungen reagieren.

Bei den UV-Bestrahlungen wurde eine Niederdrucklampe Hanau NK 6/20 = 2540 Å, 20 W, 220 V, verwendet. Die von uns benutzte UV-Lampe strahlt in einem Zeitraum von 30 Stunden eine Energie von ca. 10^{19} MeV aus. Nimmt man an, dass davon nur 0,1 % absorbiert wird, so wären das 10^{16} MeV. Die bei Verwendung von 0,1 Curie Tritium im gleichen Zeitraum erzeugte Energie des Systems beträgt grössenordnungsmässig 10^{12} MeV, ist also um 4 Grössenordnungen geringer. Bei den Bestrahlungen wurde eine Quarzbirne von 50 cm³ Volumen verwendet. Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, dass auch hier in der Seitenkette mehr Tritium lokalisiert ist als in der einer Vergleichsprobe. Die ^3H -Verteilung im Ring zeigt das übliche Verhältnis.

Tabelle 10

^3H -Markierung durch Photo-Anregung über Quecksilber

Tritium	Toluol		Tritiumverteilung in %				
	mm Hg	mc	Seitenkette	Ring	ortho	meta	para
0,6	24	22,0	19,1	80,9	31,0	12,7	12,7
0,6 ⁺)	24	0,07	7,5	92,5	29,2	13,1	15,3

+) = Vergleichsprobe ohne UV-Bestrahlung. Volumen des Reaktionsgefässes = 50 cm³. Verwendete Tritium-Menge = 0,1 c. Toluol-Menge = 6,6 mg. Reaktionszeit = 30 Stunden.

B 2.3.4 Markierung unter dem Einfluss von Mikrowellen

In letzter Zeit (11) wurde auch die Anregung mittels Mikrowellen bei der Markierung von organischen Substanzen mit Tritium herangezogen. Ein kommerziell erhältliches Gerät der Firma Elektronik, "Radarmed", mit einer Maximalleistung von 200 Watt bei 2425 MHz/sec. eignet sich bestens dafür. Fig. 19 zeigt ein Schema der verwendeten Versuchsanordnung.

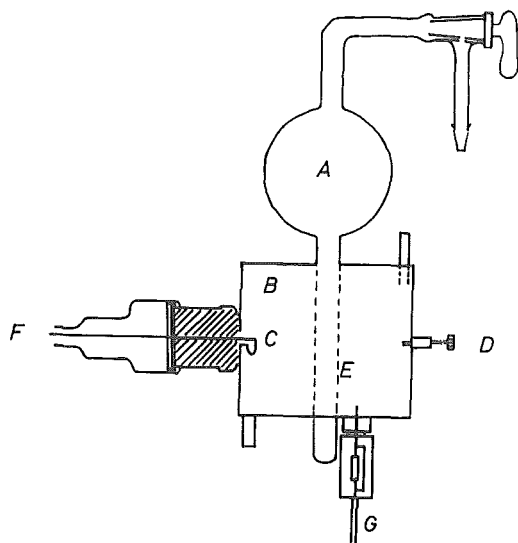


Fig. 19

Versuchsanordnung bei der Mikrowellen-Bestrahlung

An die Birne A mit Toluol-Dampf und Tritium-Gas ist ein Rohr E aus Quarzglas angeschmolzen, in dem die eigentliche Reaktion stattfindet. Dieses Rohr E wird durch eine Oeffnung in die Resonanzdose B gesteckt. Von F her liefert der Radarmed die Mikrowellen, die aus der Antenne C austreten und durch Drehen der Rändelschraube D so abgestimmt werden können, dass optimale Resonanzbedingungen herrschen, was durch ein Mikroamperemeter G, welches zwischen Resonanzdose und Erde geschaltet ist, festgestellt werden kann.

Tabelle 11 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 11

Anregung durch Mikrowellen-Entladung

Zeit sec.	Toluol		Tritiumverteilung in %				
	mm Hg	mc	Seiten- kette	Ring	ortho	meta	para
300	20	0,05	55,0	45,0	31,0	11,5	15,5
900	20	0,10	54,0	46,0	30,5	11,2	16,5
1800	20	0,38	63,1	36,9	28,5	11,4	19,0

Reaktionsvolumen = 100 cm^3 ; T_2 -Druck = 3 mm Hg (= 0,5 o)

Hier ist wiederum der hohe Anteil des Tritiums in der Seitenkette auffallend, der jedoch einen fast konstant hohen Wert selbst nach längerer Einwirkungszeit behält. Dies ist wohl vor allen Dingen darauf zurückzuführen, dass bei der "schonenderen" Bestrahlung, verglichen mit der Tesla-Entladung, weitaus weniger Zersetzungsprodukte entstehen, die folglich auch nicht störend in den Reaktionsablauf eingreifen können.

Die in Tabelle 11 zusammengestellten Ergebnisse wurden bei einer Energieeinstrahlung von 60 Watt erzielt, was bei einer Nutzung von höchstens 1 % $3,7 \cdot 10^{10} \text{ MeV/sec.}$ entspricht. Bei der Tesla-Entladung hatten wir eine Energiemenge von ca. 10^{12} MeV/sec. ; die erzielten spezifischen Aktivitäten sind denn auch um zwei Größenordnungen höher, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass beiden Reaktionen der gleiche Mechanismus zugrunde liegt.

B 2.4 Rückstossmarkierung

Die bei der Rückstossmarkierung zur Anwendung kommenden Reaktionen sind ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ und ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$.

2.4.1 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$

Dabei mischt man die zu markierende Substanz mit einem na-

türlichen Li-Salz und bestrahlt die Mischung mit Neutronen aus einem Reaktor. Zwar kommt das ^6Li in natürlichem Li nur zu 7,42 % vor, doch wird dieser Nachteil mehr als aufgehoben durch seinen hohen Neutronen-Wirkungsquerschnitt von ca. 950 barns. Die hohe Rückstossenergie des ^3He -Kernes von 2,7 MeV lässt diesen in kondensiertem Milieu einen Weg von ca. 50 μ zurücklegen. Er dringt bei entsprechend kleiner Korngrösse des Li-Salzes in die zu markierende Substanz ein. Dabei wäre zu berücksichtigen, dass bei einem Neutronenfluss von $2 \cdot 10^{12}$ n/cm² sec. für je 1 % Li_2CO_3 ca. 0,25 cal./g Wärme entwickelt werden(27). Die Bestrahlungszeiten schwanken zwischen Minuten und Tagen. ROWLAND und WOLFGANG (27) geben als Näherungsformel für die erreichten spezifischen Aktivitäten an :

$$\text{Spez. Akt.} = E P F T 10^3 \text{ Zerfälle/min. mg}$$

E = % Tritium, die von der Substanz ohne Strukturänderung aufgenommen werden (5 - 50 %),

F = Neutronenfluss in 10^{12} n/cm² sec.,

T = Bestrahlungsdauer in Tagen.

Es ergeben sich Aktivitäten von 10^5 - 10^6 Zerfällen/min.mg. Diese vergleichsweise niedrigen Aktivitäten rühren daher, dass die hochenergetischen Teilchen (Tritium, α -Teilchen, die aus dem Reaktor stammenden Neutronen sowie die γ -Strahlung) ein solches Mass an Strahlungsschäden in der zu markierenden Substanz bewirken, dass die der Bestrahlung folgende Reinigung als die Hauptarbeit des Verfahrens angesehen werden muss. Diese Zersetzung der Substanz durch Strahlungsschäden zieht sowohl der Bestrahlungsdauer wie der beizumengenden Li-Salz-Menge eine optimale Grenze, die bei Li_2CO_3 1 - 15 % der zu markierenden Substanz ausmacht. Die Bestrahlungsdauer richtet sich nach der Strahlenstabilität der Substanz. Bei den Versuchen wurde eine Quarzampulle von 10 cm³ Inhalt mit je 3 g Toluol und 300 mg Li_2CO_3 gefüllt; eine Ampulle erhielt zusätzlich noch eine Beimischung von 50 mg Jod. Die Ampullen wurden 11 Stunden im Münchner Forschungs-

reaktor bestrahlt bei einem Neutronenfluss von $3 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$
Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

Ergebnisse der Rückstossmarkierung nach dem
 ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ - Prozess (flüssige Phase)

Toluol		${}^3\text{H}$ -Verteilung in %				
g	mc	Seiten- kette	Ring	${}^3\text{H}$ -Verteilung im Ring		
				ortho	meta	para
3,0	2,8	21,8	78,2	23,0	17,5	19,0
3,0 ⁺)	2,7	18,8	81,2	23,4	16,2	20,9

Volumen des Bestrahlungsgefäßes = 10 cm^3 ; Neutronenfluss
= $3 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec.}$; Bestrahlungszeit 11 Stunden.

Jede Probe enthielt ca. 300 mg Li_2CO_3

+) = 50 mg Jod zugesetzt

Auch hier ist die ${}^3\text{H}$ -Aktivität der Seitenkette und der ortho-
Stellung merklich höher als die der beiden anderen Positio-
nen.-

B 2.4.2 ${}^3\text{He}(\text{n}, \text{p})\text{T}$

Diese Reaktion unterscheidet sich im Wesentlichen von der
vorher besprochenen nur dadurch, dass der Tritium-Donator
in gasförmiger Phase vorliegt. Das Tritium hat hier eine
Rückstossenergie von 0,19 MeV. Die Reaktionsweise und die
entstehenden Produkte sind mit denen, die durch ${}^6\text{Li}$ -Bestrahl-
ung entstehen, zu vergleichen.

Man verwendet reines ${}^3\text{He}$ -Gas, dessen Neutronen-Wirkungs-
Querschnitt ca. 5400 barns beträgt.

Da in unserem Versuch in gasförmigem Medium bestrahlt werden
sollte, wurden 4 Quarzampullen von je 20 cm^3 Volumen mit To-
luol-Dampf von 24 Torr und ${}^3\text{He}$ von 30 Torr gefüllt und acht
Stunden im Forschungsreaktor bei einem Neutronenfluss von

$3 \cdot 10^{11}$ n/cm².sec. bestrahlt . Tabelle 13 gibt die Ergebnisse wieder.

Tabelle 13

Ergebnisse der Rückstossmarkierung nach dem
 $^3\text{He}(n,p)\text{T}$ - Prozess (Gas - Phase)

Toluol		^3H -Verteilung in %				
mg	µc	Seiten- kette	Ring	^3H -Verteilung im Ring		
				ortho	meta	para
10,4	60,0	22,0	78,0	21,8	18,0	20,5

Die Ergebnisse liegen in der gleichen Grössenordnung wie die nach der ^6Li -Methode gewonnenen, was auch nicht anders zu erwarten ist.

B 2.5 Markierung über eine Isotopen-Austauschreaktion mit $\text{T}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$; Untersuchung von eventuellen Austauschreaktionen bei der Herstellung der zur Analyse verwendeten Toluol-Derivate

Zur Untersuchung von eventuellen Austauschreaktionen, die bei der Herstellung von Derivaten des Toluols auftreten könnten, wurden einige Versuche gemacht.

Zunächst wurde untersucht, ob in schwefelsaurem Milieu das Tritium im Toluol- und im Nitrobenzol-Molekül ausgetauscht wird gegen H. Zum Vergleich wurde auch noch Chlorbenzol der gleichen Behandlung unterzogen.

Hierzu wurde die ^3H -markierte Substanz (2 g) mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure 2 Tage lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dabei trat eine Verminderung der spezifischen Aktivitäten des Toluols und in geringem Masse des Chlorbenzols ein, wohingegen die spezifische Aktivität des Nitrobenzols konstant blieb. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14

Austausch von ^3H -markierten Substanzen mit H_2SO_4 bei 25°C

Substanz	$\mu\text{c}/\text{mg}$		Aktivitätsschwund in %
	vorher	nachher	
o-t-Toluol	4,77	4,20	12
Nitrobenzol	4,91	4,92	0
Chlorbenzol	2,31	2,27	1,7

Die Ergebnisse zeigen, dass beim Toluol offensichtlich ein Austausch stattfindet, dass hingegen die Nitrogruppe einen Austausch vollständig inhibiert, die Chlorgruppe dagegen den Austausch nicht ganz verhindert. Bei der Nitrierung des Toluols ist ein Austausch also nur so lange möglich, wie das Molekül noch nicht nitriert ist.

Die umgekehrte Reaktion, also ein Austausch zwischen inaktiver Substanz und THSO_4 , ergab, dass das Toluol stark radioaktiv wird, wohingegen das Chlorbenzol nur eine schwache Aktivität und das Nitrobenzol gar keine annahm.

Bei diesem Versuch wurde eine Mischung von 2 g T_2O -haltigem Wasser (ca. 300 mc) + 8 g konz. H_2SO_4 mit 10 g Substanz 2 Tage lang geschüttelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 15.

Tabelle 15

Austausch von ^3H -markierter Schwefelsäure mit Substanz
bei 25°C

Substanz	$\mu\text{c}/\text{mg}$	
	vorher	nachher
Toluol	0	6,0
Nitrobenzol	0	0
Chlorbenzol	0	0,03

Wenn die Nitrierung sehr schnell vonstatten geht - was bei

unseren Versuchsbedingungen auch der Fall ist - so dürfte bei dem allergrössten Teil der Toluol-Moleküle bereits die den Austausch inhibierende Nitrogruppe im Molekül sein, ehe ein ^3H -Austausch des Toluols gegen inaktiven Wasserstoff messbare Beträge angenommen hat.

Da die Nitrierung des Toluols zum (ortho-,meta- und para-) Nitrotoluol-Gemisch bei 50 - 60°C stattfindet, so bestünde an sich die Möglichkeit, dass unter diesen Bedingungen ein störender Austausch des Tritiums im Toluol- oder gar im Nitrotoluol-Molekül erfolgt.

Um dies zu kontrollieren, wurde ein ^3H -markiertes Benzol und, in einem zweiten Versuch, o-t-Toluol unter unseren Standard-Bedingungen nitriert. Bei Fehlen eines Isotopie- sowie eines Austausch-Effektes muss dabei ein Aktivitätsschwund eintreten, der beim Benzol $\frac{1}{6}$, also 16,67 %, beim o-t-Toluol $\frac{1}{2}$, also 50 % ausmacht.

Tabelle 16 zeigt, dass dies auch der Fall ist.

Tabelle 16

Proportionale Abnahme der ^3H -Aktivität von Benzol und Toluol bei der Nitrierung

Substanz	$\mu\text{c}/\text{mg}$		% Aktivitätsschwund	
	vor der Nitrierung	nach der Nitrierung	gefunden	theoretisch
^3H -Benzol	5,88	4,91	16,47	16,67
o-t-Toluol	4,77	2,38	50,20	50,00

Bei dem in Tabelle 15 verzeichneten Austausch in schwefelsaurem Milieu hat das Tritium im Toluol-Molekül die aus Tabelle 17 ersichtliche Verteilung.-

Die übrigen Toluol-Derivate, die zur Bestimmung der ^3H -Verteilung im Toluol-Molekül verwendet wurden, zeigen ebenfalls keine Isotopie- oder Austausch-Effekte.

Tabelle 17

^3H -Verteilung im Toluol-Molekül nach der Tritierung mit
 THSO_4

% i.d.Seitenkette	% im Ring	^3H -Verteilung im Ring in %		
		ortho	meta	para
0,1	99,9	30,3	4,6	30,1

Als solche Derivate wurden 2.4-Dinitrotoluol und 3.5-Dinitrobenzoesäure für die Bestimmung der ^3H -Aktivität im Ring hergestellt, für die MELANDER (42) durch seine Experimente bewies, dass kein störender Austausch stattfindet.

Für die Bestimmung der ^3H -Aktivität in der Seitenkette verwendeten wir, einem Vorschlag von WILZBACH (1) folgend, Pentabromtoluol und Benzoessäure. Da die Analysenergebnisse von beiden Verbindungen sich immer auf 100 % der Toluol-Aktivität ergänzen müssen (beim Pentabromtoluol wird die Aktivität der Seitenkette, bei der Benzoessäure die Aktivität des Ringes gemessen), so hat man immer gleichzeitig eine Möglichkeit, die radiochemische Reinheit des verwendeten Toluols zu prüfen.-

B 3 Ergebnisse und Diskussion

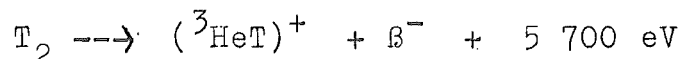
Im Folgenden sollen die Versuchsergebnisse des vorangehenden Abschnitts B 2 diskutiert werden. Es wird versucht, aus den experimentellen Resultaten zunächst auf Reaktionsmechanismen zu schliessen, die zu diesen Resultaten führen könnten; daran soll sich eine Erörterung der Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül anschliessen.

B 3.1 Markierung mit Tritium ohne äussere Energiezufuhr

Als erstes sollen die möglichen Reaktionsmechanismen diskutiert werden.

B 3.1.1 Diskussion von möglichen Reaktionsmechanismen

Für den β -Zerfall des Tritiums als T_2 nimmt man allgemein an, dass sich zunächst ein Ion $(^3\text{HeT})^+$ bildet :



Welcher Art ist nun der Mechanismus des Tritium-Einbaus in das Molekül ?

Es sind mehrere Möglichkeiten zu diskutieren. Ein Weg ist der, dass das Tritium beim Zerfall seines Mitatoms im T_2 -Molekül durch das hinausgeschleuderte β -Teilchen einen solchen Rückstoss erhält, dass es in analoger Weise reagieren kann wie ein durch Neutronenbestrahlung von ^6Li oder ^3He erzeugtes Rückstoss Triton. Nimmt man als primär gebildetes Teilchen das $(^3\text{HeT})^+$ - Ion an, so hätte dieses bei Zugrundelegung der Maximalenergie von 18 keV eine Rückstossenergie von nur 1,64 eV pro Teilchen, was nach den Ueberlegungen von WOLFGANG und PRATT (28) die unterste Grenze der Energie für eine noch mögliche Rückstossreaktion wäre. Da nur sehr wenige Teilchen eine Energie von 18 keV haben, so scheint hier eine Rückstossmarkierung ziemlich ausgeschlossen zu sein. Legt man der Berechnung gar nur eine mittlere Energie von 5,7 keV zu Grunde, so würde die resultierende Rückstossenergie nur 0,52 eV betragen. Sie liegt mithin noch weit unter der angenommenen Grenze. Eine Markierung durch Rückstoss analog dem in Abschnitt B 2.4 dieser Arbeit besprochenen scheidet also aus.-

WOLFGANG und PRATT (28) machen nun den Versuch, mögliche Reaktionswege mit thermochemischen Grössen zu berechnen. Sie nehmen die Bildungsenthalpie ΔH als Berechnungsgrundlage, wobei sie eine negative Bildungsenthalpie - ent -

sprechend einer positiven Wärmetönung - als Voraussetzung für die Möglichkeit einer Reaktion nehmen.

Dagegen kann folgendes eingewendet werden:

Erstens gelten thermochemische Funktionen streng nur für Gleichgewichtsreaktionen. Die vorliegenden Systeme sind aber für gewöhnlich nicht in einem Gleichgewichtszustand.

Zweitens ist nicht nur die Bildungsenthalpie ΔH für eine Reaktion verantwortlich, sondern auch die Bildungsentropie ΔS . Eine Reaktion lässt sich korrekt nur durch die Affinität bzw. die GIBBS-sche freie Reaktionsarbeit ΔG berechnen nach

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

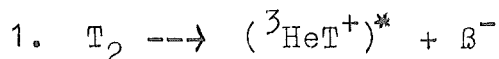
Berechnet man eine Reaktion nur nach der Bildungswärme, so hat man das vereinfachende, nur für niedrige Temperaturen annäherungsweise gültige Prinzip von THOMSON und BERTHELLOT. Da aber bei den diskutierten Mechanismen die Reaktionsentropien noch nicht gemessen wurden, so ist man auf die Bildungsenthalpien angewiesen, die aber nur einen ungefähren Hinweis geben und nicht Anspruch auf eine strenge Gültigkeit erheben dürfen.

Das $(^3\text{HeT})^+$ reagiert entweder in einer Ion-Molekül-Reaktion oder nach erfolgter Neutralisierung und anschliessendem Zerfall als angeregtes T-Atom. Wenn man einmal annimmt, dass jedes $(^3\text{HeT})^+$ sein Tritium in ein organisches Molekül inkorporiert, so ist bei einer Durchschnittsenergie von 5 700 eV der errechenbare G_T -Wert

$$G_T = \frac{\text{Inkorporiertes T}}{\text{absorbierte 100 eV}} = \frac{1}{57} = 0,018$$

Die vorliegenden Ergebnisse (Tabelle 4) wie auch in der Literatur angegebene G_T -Werte liegen z.T. in der Grössenordnung dieser Zahl. Bei diesen Reaktionen spielt offensichtlich ein durch das $(^3\text{HeT})^+$ - Ion initiiertes Mechanismus eine Rolle. PRATT und WOLFGANG (28) nennen diesen Mechanismus den Zerfalls-induzierten Mechanismus (decay-induced mechanism).

Folgende mögliche Mechanismen lassen sich in Anlehnung an diese Autoren für unser System diskutieren:



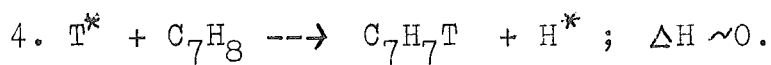
Ein durch Zerfall eines Tritium-Atoms entstandenes $(^3HeT^+)$ - Ion hat eine gewisse Anregungsenergie. Es kann auf zwei Wegen seine Ladung verlieren, durch Ladungsübertragung



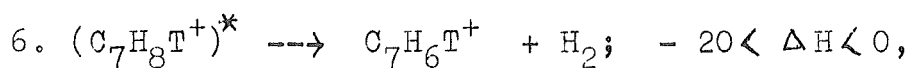
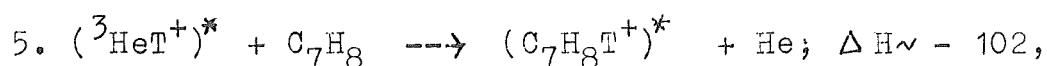
oder durch Neutralisation durch ein Elektron:



Das angeregte Tritium-Atom reagiert mit einem Toluol-Molekül weiter:



Als Ion-Molekül-Reaktion kommt in Betracht:



Der Anlagerung eines T^+ -Ions an Toluol folgt eine H_2 -Abspaltung und eine Hydrid-Ionen-Übertragung.

Vom energetischen Standpunkt kann sowohl der Reaktionsweg 2 bzw. 3 - 4 wie auch die Reaktionsfolge 5, 6 und 7 mit der Hydrid-Ionen-Übertragung zu einer Markierung führen, wobei der zuletzt angeführte Weg durch die negative Bildungsenthalpie der Reaktionen 5 und 6 sogar noch bevorzugt sein könnte.

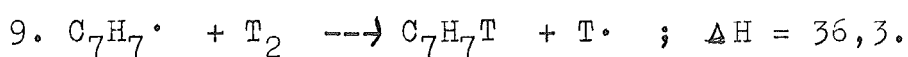
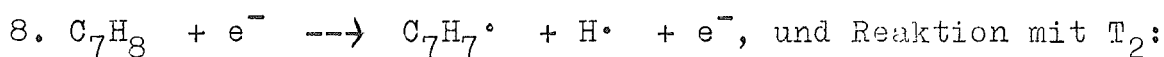
Der Anteil eines Zerfalls-induzierten Mechanismus an der Gesamtreaktion könnte jedoch nur bis zu einem G_T -Wert in der Grössenordnung von 0,018 merklich ins Gewicht fallen.

Für den sogenannten Strahlen-induzierten Mechanismus gilt folgendes:

Bei jedem Zerfall eines ^3H -Atoms wird eine β -Energie von 5 700 eV frei. Ein Curie Tritium ($= 0,385 \text{ cm}^3$) liefert pro Stunde eine Energiemenge von $7,6 \cdot 10^{17}$ eV. Diese Energie kann zur Anregung, Radikalbildung und Ionisation verwendet werden, wovon sowohl die zu markierende Substanz wie auch andere T_2 -Moleküle betroffen werden können.

Diese beim Tritium-Zerfall freiwerdende β -Energie wird wohl für den grössten Teil der Tritium-Inkorporation verantwortlich zu machen sein. Dies wird auch durch Versuche bestätigt, wo durch eine zusätzliche Energiezufuhr die Reaktionsgeschwindigkeit der Markierung um einige Grössenordnungen erhöht wird. Da bei einer WILZBACH-Markierung mit Energiezufuhr die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Tritium-Atome genau so gross ist wie bei einer Markierung ohne Energiezufuhr unter sonst gleichen Bedingungen, und mithin auch die Zahl der für den Zerfalls-induzierten Mechanismus zur Verfügung stehenden Tritium-Atome, so kann für das Anwachsen der spezifischen Aktivität bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Markierung mit äusserer Energiezufuhr nur ein strahleninduzierter Mechanismus über angeregte Tritium oder Toluol in Frage kommen.

Als solche Mechanismen wären zu diskutieren:

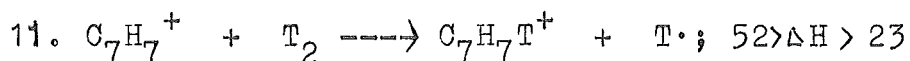


Wegen der negativen Bildungswärme ist die Reaktionskette 8 - 9 sicher nicht sehr begünstigt. Auch sollte diese Reaktion durch Radikalfänger, wie Iod, verhindert werden können. Da wir experimentell gezeigt haben (Tabelle 7), dass ein Iodzusatz weder einen Einfluss auf den G_T -Wert noch auf die

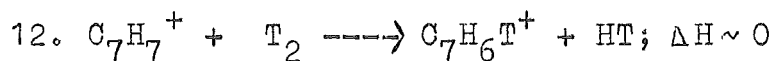
Tritium -Verteilung innerhalb des Moleküls hat, so ist u. E. der Reaktionsweg über die Gleichungen 8,9 recht unwahrscheinlich. - Weiterhin wäre eine Ionisation des Toluol-Moleküls zu diskutieren:



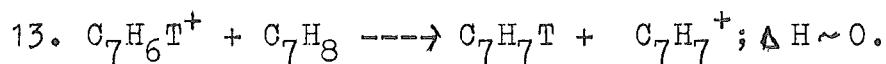
Dieses Ion C_7H_7^+ könnte theoretisch auf zwei Wegen weiter reagieren:



und



mit dem anschliessenden Hydrid - Ionen - Austausch

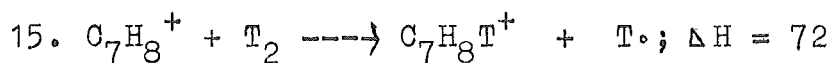


Von den Reaktionen 11 und 12 ist die letztere energetisch begünstigter.

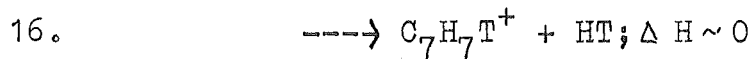
Für die Reaktion 10 bietet sich als zweite Lösung an:



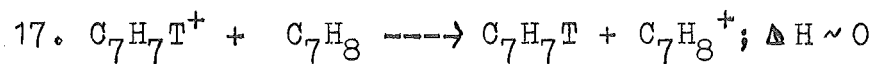
Dieses C_7H_8^+ kann theoretisch auf zwei verschiedenen Wegen reagieren:



oder



Mit der abschliessenden Ladungsübertragung

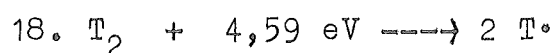


ist dieser Reaktionsweg abgeschlossen.

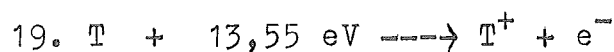
Von den Reaktionen 15 und 16 ist letztere die begünstigtere. -

Von den Gleichungen 8 - 17 lassen sich also zwei wahrscheinliche Reaktionswege diskutieren, nämlich 10 - 12 - 13 und 14 - 16 - 17.

Wir sollten aber nicht übersehen, dass auch die Tritium-Moleküle auf zwei mögliche Arten reagieren können: als Radikal und als Ion. Für eine Aufspaltung in Radikale gilt die Gleichung:

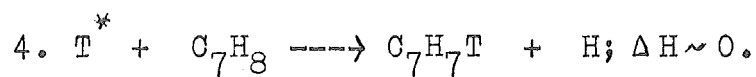


Für eine Ionisation sind noch weitere 13,55 eV erforderlich



Einer Ionisation wird wahrscheinlich eine Aufspaltung in Atome vorausgehen; die Reaktion 18 geht also zeitlich der Reaktion 19 voraus.

Die nach Gleichung 18 und der Rückreaktion zu Gleichung 19 gebildeten T - Radikale dürften noch genügend Energie haben, um nach 4 weiter reagieren zu können:



Für ein Reagieren von T^+ - Ionen sind nicht genügend Anhaltspunkte vorhanden. Doch können herumdiffundierende T^+ - Ionen ihre Ladung sowohl durch Ladungsübertragung



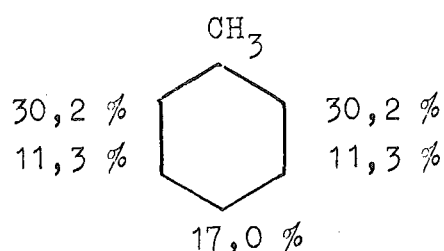
als auch durch Reaktion mit einem freien Elektron (Rückreaktion zu Gleichung 19)



verlieren. -

Wir können uns überlegen, dass geladene T^+ - Teilchen ein aromatisches Molekül wie Toluol bevorzugt an den Stellen mit negativen Ladungsschwerpunkten substituieren müssten, wie sie das Toluol in den Grenzstrukturen besitzt, also in ortho- und para-Stellung. Wenn man von der 3H -Aktivität in der Seitenkette absieht, so ist das beim Toluol auch tatsächlich überall der Fall (siehe Tabellen 4, 5, 7, 8, 9, 10 und 11).

Als durchschnittliche Verteilung des Tritiums im Ring des Toluol-Moleküls ergibt sich:



Wenn aber die Methylgruppe des Toluol-Moleküls einen ortho- und einen weniger stark ausgeprägten para-dirigierenden Einfluss hat, so wäre anzunehmen, dass die Nitrogruppe im Nitrobenzol ausgesprochen meta-dirigierend ist.

Die Versuchsergebnisse, die kürzlich von CACACE (4) veröffentlicht wurden, zeigen aber, dass das nicht zutrifft, dass vielmehr bei der Markierung des Nitrobenzols auch die ortho-Stellung bevorzugt wird.

Obwohl also ein elektrophiler Reaktionsmechanismus für die 3H -Markierung im Toluol angezeigt erscheint, so kann dieser jedoch wegen des Fehlens von analog dirigierenden Einflüssen von anderen Gruppen noch nicht bewiesen werden.

Ehe wir die einzelnen Versuchsreihen diskutieren, muss für das Folgende noch etwas allgemein Gültiges gesagt werden: Nicht jeder Tritium-Zerfall und nicht jede Molekül-Anregung führt zu einer Inkorporation von Tritium. WILZBACH (29) wies nach, dass je nach den Reaktionsbedingungen pro inkorporiertem T-Atom einige hundert bis mehrere tausend Moleküle zersetzt werden.

Die Ausbeute an markiertem Ausgangsprodukt kann weiterhin dadurch beträchtlich gesenkt werden, dass die markierten Moleküle noch überschüssige Energie haben und einfach in Bruchstücke zerfallen.

Auf diese Weise entstehen in beinahe trägerloser Form markierte Bruchstücke des ursprünglichen Moleküls. Die Fragmente können sich auch untereinander verbinden und eine Synthese bewirken. Auf jedes markierte Toluol-Molekül kommt so eine Vielzahl von teils inaktiven, teils hochaktiven Molekül-Bruchstücken und Polymerisationsprodukten.

B 3.1.2 Diskussion der Ergebnisse der Markierungsreaktionen ohne äussere Energiezufuhr unter dem Gesichtspunkt der ^3H -Verteilung im Toluol-Molekül

Wir untersuchten zunächst, ob die Verteilung des Tritiums im Toluol-Molekül abhängig ist von der Einwirkungszeit des Tritium-Gases auf das Toluol. Die Ergebnisse (Tabelle 3) zeigen, dass bei Bestrahlungszeiten zwischen 10 und 56 Curie-Tagen die Tritium-Verteilung recht konstant bleibt. Als Durchschnittswert ergibt sich:

7,3 % Tritium in der Seitenkette, 28 % in jeder ortho-, 10,5 % in jeder meta-Stellung und 15,7 % in der para-Stellung.

Setzen wir die ^3H -Aktivität im Toluol-Ring = 100 % und berechnen danach die prozentuale Verteilung nur im Ring, so ergibt sich:

30,2 % in jeder ortho-, 11,3 % in jeder meta- und 17 % in para-Stellung.

Bei allen in dieser Arbeit besprochenen WILZBACH-Markierungs-Methoden mit und ohne zusätzliche Energiezufuhr bleibt diese Verteilung, des Tritiums im Toluol-Ring annähernd die gleiche, ungeachtet der verschiedenen Aufteilungen der ^3H -Aktivität zwischen Seitenkette und Ring, die von den Versuchsbedingungen sowie der Art der Markierung abhängt.

Die Ergebnisse dieser zuerst diskutierten Versuchsreihe wurden bei Einwirkungszeiten zwischen 10 und 56 Curie-Tagen gewonnen. Eine weitere Versuchsreihe (B 2.2.2 und Tabelle 4) sollte klären, ob diese Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül

1. auch bei kürzeren Bestrahlungszeiten (wenigen Curie-Tagen)

und



2. auch bei unterschiedlichen Toluol-Dampfdrucken die gleiche bleibt.

Zur Klärung der 1. Frage liessen wir 0,5 Curie Tritium drei verschiedene lange Zeiten auf Toluol-Proben von annähernd dem gleichen Dampfdruck (ca. 19,5 mm Hg) einwirken. Dabei zeigte sich ein Absinken der Seitenketten-Aktivität mit der Dauer der Zeit von 22,0 % bei 132 Stunden (= 2,75 cd) auf 8,1 % bei 568 Stunden (11,85 cd). Der letzte Wert liegt schon in der durchschnittlichen Grössenordnung der Werte der Tabelle 3. Mit steigender Reaktionszeit sinkt also die Menge des in die Seitenkette inkorporierten Tritiums ab.

Zur Erklärung dieses experimentellen Befundes stellten wir folgende Überlegung an:

Für die β -Radiolyse des Toluols wurde ein G-Wert von 5 gefunden (30), d. h. pro 100 eV eingestrahelte Energie werden 5 Toluol-Moleküle zerstört. Bei einer durchschnittlichen Zerfallsenergie von 5 700 eV ergibt das 285 Bruchstücke, bei 1 Curie Tritium sind es an einem Tag:

$$285 \times 3,7 \cdot 10^{10} \times 60 \times 60 \times 24 = 9,1 \cdot 10^{17} \text{ Bruchstücke} = 1,5 \mu\text{Mol pro Tag und Curie.}$$

Auf unsere Probe mit 22,0 % Tritium in der Seitenkette (16,8 Torr Toluol) entfällt nach der vollen Reaktionszeit von 2,75 cd ein Bruchstück auf 1200 Toluol-Moleküle, bei der Probe mit 8,1 % Tritium in der Seitenkette sinkt das Verhältnis nach 11,85 cd auf 270 : 1. Als Ergebnis dieser

Überlegung stellen wir fest, das offensichtlich die mit der Reaktionszeit anwachsende Zahl der Bruchstücke eine hemmende Wirkung vorwiegend auf die Tritium-Inkorporation der Seitenkette hat.

Zur Klärung der zweiten Frage liessen wir 0,5 Curie Tritium auf Toluol-Proben von verschiedenen grossen Dampfdrucken einwirken (von 16,8 bis 3,9 Torr, siehe Tabelle 3). Dabei zeigte sich gleichfalls ein Absinken der ^3H -Aktivität in der Seitenkette, und zwar von 22,0 % beim höchsten Toluol-Dampfdruck auf 9,8 % beim niedrigsten. Bei ersterem entfällt, wie bereits oben gezeigt, ein Bruchstück auf 1200 Toluol-Moleküle nach der Reaktionszeit von 2,75 Curie-Tagen; bei letzterem sinkt das Verhältnis auf 275 : 1

Auch hier dürfte also der mit sinkendem Toluol-Dampfdruck ansteigende Prozentsatz an Bruchstücken pro Toluol-Molekül für die Verminderung des Seitenketten-inkorporierten Tritiums verantwortlich zu machen sein.

Die beiden von uns beobachteten Effekte, nämlich das Absinken der in die Seitenkette inkorporierten ^3H -Aktivität sowohl mit der Dauer der Bestrahlungszeit als auch mit verminderten Toluol-Dampfdrucken kann also offensichtlich mit dem wachsenden Verhältnis Bruchstücke : Toluol erklärt werden. Je grösser dieses Verhältnis mit wachsenden Bestrahlungszeiten und sinkenden Toluol-Dampfdrucken wird, desto weniger Tritium geht in die Toluol-Seitenkette.

Ehe wir Schlüsse aus diesem Ergebnis ziehen, betrachten wir die Methoden der Tritium-Markierung unter äusserer Energiezufuhr.

B 3.3.2 Markierung mit Tritium unter äusserer Energiezufuhr

Bei sämtlichen Markierungsverfahren, die mit äusserer Energiezufuhr arbeiten, steigt der Tritium-Anteil der

Toluol-Seitenkette an. Besonders deutlich ist das bei den Tesla-Versuchen (Tabelle 8), wo nach 30 sec. Reaktionszeit 67 % des inkorporierten Tritiums in der Seitenkette lokalisiert sind. Bei der UV-Bestrahlung (Tabelle 10) sind es nach 30 Stunden immerhin noch 19,1 %, bei der Mikrowellen-Bestrahlung (Tabelle 11) ist der höchste Wert (nach 30 Minuten) 63 %.

Dies deutet unseres Erachtens darauf hin, dass bei allen diesen Reaktionen ein und derselbe Substitutionsmechanismus bevorzugt in Erscheinung tritt, ein Mechanismus, der durch längere Reaktionszeiten mit ihrer wachsenden Menge an Zersetzungsprodukten inhibiert wird, genau so, wie im vorigen Abschnitt schon dargelegt für den Fall der Markierung ohne Energiezufuhr.

Nun lässt sich bei den vier von uns untersuchten Verfahren mit äusserer Energiezufuhr (Tesla-Entladung, γ -Strahlung, UV-Licht und Mikrowellen-Bestrahlung) nur für den Fall des UV-Lichtes eine genaue Aussage über die auf ein angeregtes Molekül entfallende Energiemenge machen, und zwar die, dass ein Lichtquant 4,88 eV hat, eine Energie, die zur Dissoziation und Anregung von Molekülen ausreicht, nicht aber zur Ionisation.

Bei unserer UV-Bestrahlung wird erst Hg-Dampf angeregt, der seinerseits die Energie an die Tritium- und Toluol-Moleküle transferiert.

Für die Reaktion

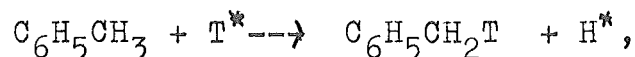


beträgt der Lösungsquerschnitt für H_2 8,6 , für Benzol (Toluol dürfte einen nahe dabei liegenden Wert haben) 59,9. Das Verhältnis ist also 1 : 7, d.h. bei gleicher Molekülnzahl werden 7 mal mehr Toluol-Moleküle angeregt als Tritium-Moleküle.

Bei β -Energie (Werte von OTVOS und STEVENSON (54); sie bestimmten den Ionisationswirkungsquerschnitt für β -Strahlen von ^{14}C , ^{90}Sr und ^{90}Y) verhalten sich die Wirkungsquerschnitte nur wie 1 : 46. Durch die sogenannte Photosensibilisierung werden also mehr Tritium-Moleküle reaktionsfähig gemacht als durch die β -Radiolyse, die, wie die Ergebnisse zeigen, vor allem in die Seitenkette inkorporiert werden.

Wir stellen als Ergebnis dieser Ueberlegungen folgende Hypothese auf :

Angeregtes Tritium geht vorwiegend in die Seitenkette des Toluols:



angeregtes Toluol wird von T_2 vorwiegend im Ring substituiert



Ist die Anzahl der Radiolyse-Produkte gross, so kann auch eine grosse Anzahl von Tritium-Teilchen weg gefangen werden; die spezifische ^3H -Aktivität des Toluols steigt beispielsweise bei der Tesla-Bestrahlung keineswegs proportional mit der Bestrahlungszeit an; bei der 20-fachen Bestrahlungszeit ist sie noch nicht doppelt so hoch (bei 30 sec.: 43 mc, bei 600 sec.: 81 mc, siehe Tabelle 8).

Trifft das Tritium ein Toluol-Molekül, so wird es in die Seitenkette inkorporiert; trifft es ein Molekül-Fragment, so wird es darin inkorporiert und geht für die Toluol-Markierung verloren.

Da sowohl beim Zerfalls-induzierten Mechanismus (Reaktion 2 und 4) als auch beim Strahlen-induzierten Mechanismus (Reaktion 18) angeregte Tritium-Atome eine Rolle spielen, dürften beide Mechanismen an der Seitenketten-Substitution beteiligt sein.

B 3.3 Rückstossmarkierung

Schliesslich wollen wir noch auf die sogenannte Rückstossmarkierung zu sprechen kommen, über die durch die Arbeiten von WOLFGANG und ROWLAND (12,27,31,32,33,34,35,36) bereits viele Wertvolle Informationen vorliegen.

Das aus der $^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ -oder der $^3\text{He}(\text{n}, \text{p})\text{T}$ -Reaktion stammende Triton hat eine sehr hohe kinetische Energie von 2,7 bzw. 0,19 MeV. Auf seinem Reaktionsweg durch die organische Sub-

stanz zerbricht es daher eine Vielzahl von C-C und C-H-Bindungen und verliert so allmählich seine Energie.

Über den Mechanismus, der das Rückstoss-Tritium in eine chemische Bindung bringt, wurden in den letzten Jahren hauptsächlich zwei Anschauungen entwickelt.

Zunächst nahm man an (31 und 34), dass ein beträchtlicher Anteil der Tritium-Inkorporation bei niedriger kinetischer Energie stattfindet, und zwar beim Zusammentreffen zwischen Tritium-Atomen und radikalischen, angeregten oder ionisierten Molekülen, etwa:



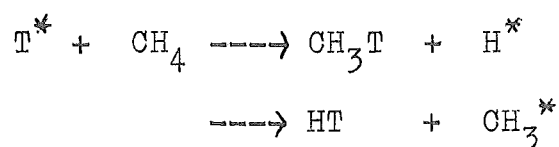
Nach Art des von WILLARD (37, 38) für Halogen-Rückstossatome vorgeschlagenen Mechanismus sollte der Substitutionsprozess in zwei Schritten ablaufen:

Die hochenergetischen Rückstosstritonen verlieren ihre Energie durch unelastische Stösse, bei denen sie eine grosse Anzahl von Bruchstücken angeregte Moleküle, freie Radikale u. Ionen bilden. Das Tritium kann sich, nachdem es den Hauptteil seiner Energie verloren hat, mit einem Bruchstück vereinigen und so ein markiertes Molekül bilden.

Ein Teil der Tritium-Atome wird aber nicht im "heissen" Zustand inkorporiert. Diese Tritium-Atome diffundieren, nachdem sie thermische Energie erreicht haben, mit den produzierten Bruchstücken zusammen herum und können sich dann miteinander verbinden. Das auf die erste Art reagierende Tritium ist nicht durch Radikalfänger zu beeinflussen, wohingegen das thermische Tritium durch Radikalfänger eliminiert werden kann.

Im Gegensatz dazu diskutieren WOLFGANG et al. (35) für den Hauptteil des inkorporierten Tritiums einen hochenergetischen Einschnitt-Mechanismus. Nach der Meinung dieser Autoren ist der Reaktionsweg eines Tritium-Teilchens wie folgt:

Das Tritium geht aus der nuklearen Bildungsreaktion als elektronenloses Nukleon, als Triton hervor, hat also die Ladung + 1, die es auch für den größten Teil seines Weges beibehält. Kommt es in den Bereich von 100 keV, so nimmt der Kern Elektronen auf, die er aber in raschem Wechsel wieder verliert. Die Ladung schwankt zwischen + 1,0 und -1. Fällt die Energie unter 1 keV ab, so ist der neutrale Ladungszustand der wahrscheinlichste. Das neutrale Atom wird dann ab ca. 20 eV eine chemische Bindung eingehen können, die man als "heisse Reaktion" bezeichnet. Dabei reagiert das Tritium-Atom direkt mit einem Molekül der Substanz unter Bildung von markierter Substanz bzw. HT:



Im System Tritium-Methan reagieren etwa 70 % des Tritiums auf diese Weise. Der (grundsätzlich) sehr hohe Anteil an markiertem Ausgangsprodukt deutet auf einen "Einschritt-mechanismus" hin, bei dem keine weitere Veränderung des einmal markierten Moleküls eintritt. Es kann das Tritium schliesslich nur noch einen sehr kleinen Betrag an kinetischer Energie haben, da sonst die eben geschlossene Bindung wieder zerreißen würde. Die theoretische Begründung für solch eine niedrige Energiedichte am unmittelbaren Ende des Rückstossweges liefert die Theorie von SEITZ und KOEHLER (39 u. 40). Bei diesem Einschritt-Mechanismus sollen radikalische Zwischenglieder nicht ins Gewicht fallen.

In einem Reaktionsmodell (41) zeigen ESTRUP und WOLFGANG, daß die Rückstosstritonen-Energie E_0 - ihre kinetische Energie durch zahlreiche Zusammenstösse verlieren, bis von der Energie E_2 an - die Autoren nehmen 20 - 10 eV an - eine einmal geschlossene Bindung erhalten bleibt. Die Energie E_1 ist die unter Grenze, bei der noch eine heisse Reaktion möglich ist. Sie soll bei ca. 1,6 eV liegen. Die durchschnittliche Reaktionsenergie liegt bei diesem Modell bei ca. 5 eV. Ein kleinerer Teil des nicht nach dem heissen

Mechanismus inkorporierten Tritiums - etwa 30 % beim Methan-System - diffundiert mit thermischer Energie im Reaktionsraum herum. Bei Fehlen eines Radikalfängers scheint die wahrscheinlichste Reaktion die H-Abstraktion von anderen Molekülen zu sein oder aber auch eine Bindung an eines der durch die Strahlung entstandenen Radikale. Jedoch ist deren Zahl relativ klein.

Die experimentellen Ergebnisse unserer Arbeit liefern keinen schlüssigen Beweis dafür, dass thermische Tritium-Partikel eine vorherrschende Rolle spielen, denn ein Zusatz von Iod als Radikalfänger brachte keine Änderung des Bildes.

Immerhin scheinen die neueren Resultate doch zu zeigen, dass weder radikalische Zwischenprodukte noch "Käfige" nötig sind - beides zentrale Konzeptionen früherer Theorien (43, 44, 45) - um die heissen Reaktionen des Tritiums zu erklären. Für einen Einschnitt-Mechanismus spricht auch, daß bei Zugabe von Quarzstaub die CH_3T -Ausbeute im Methan-System erhöht wird, wohl weil hier eine grosse Oberfläche als Stosspartner zur Aufnahme von überschüssiger Energie zur Verfügung steht, die ein eventuelles Wiederauseinanderfliegen von schon markierten Verbindungen bereits bis einem noch höheren Energieniveau als ohne Stosspartner verhindert. - In kondensierter Phase (41) mögen aus dem gleichen Grunde die Ausbeuten an markierter Ausgangssubstanz grösser sein als in gasförmiger Phase. - Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen eines Einschnitt-Mechanismus ist die Temperaturunabhängigkeit der Reaktion; eine äussere Wärmezufuhr ist nicht nötig, da das heisse Tritium-Atom die Bildungsenergie liefert. Auffallend ist ferner, dass die Ausbeute von markierten Molekülen durch die Anwesenheit von Edelgasen (He , Ne , Ar , Xe) scharf herabgedrückt wird (46, 47). Die Edelgase wirken als Moderatoren in dem Sinne, daß sie die kinetische Energie der heissen Atome schnell aufzehren.

Bei der Rückstossmarkierung sollte man a priori annehmen,

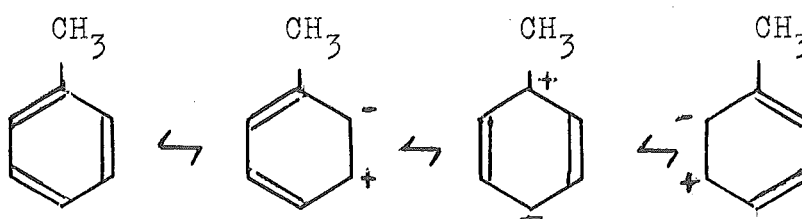
dass das Tritium statistisch über das ganze Molekül verteilt wird. Unsere Ergebnisse (Tabelle 13 und 14) zeigen jedoch, dass dies keineswegs der Fall ist. Der Anteil des Tritiums in der Seitenkette ist höher als bei der WILZBACH-Markierung ohne äussere Energiezufuhr. Auch hier ändert ein Zusatz von Iod nichts an diesem Resultat.

Legt man den WOLFGANG-schen Einschnitt-Mechanismus zugrunde, so sollten zum Zeitpunkt der Inkorporation die Tritonen noch eine so hohe Energie haben, dass sie von Radikalfängern nicht weggefangen werden. Wenn auch hier eine Bevorzugung der Seitenkette zu beobachten ist, so vielleicht deshalb, weil noch andere unbekannte Stabilisierungsreaktionen, vielleicht auch sterische Gründe, einen Einfluss haben.

B 3.4 Markierung durch Austausch mit $T_2O + H_2SO_4$

Abschliessend sei noch kurz auf den Säure-katalysierten Austausch von T^+ -Ionen eingegangen.

Dieser Austausch in flüssigem Medium bietet der Interpretation keine Schwierigkeiten. Das Toluol zeigt dabei das bei der elektrophilen aromatischen Substitution übliche Verhalten. In saurem Medium hat das Toluol folgende Grenzstrukturen:



Es treten dabei negative Ladungsschwerpunkte in ortho- und para-Stellung auf, und man darf damit rechnen, dass die T^+ -ionen bevorzugt in diese Stellen eingebaut werden.

Da in der Seitenkette keinerlei Ladungsschwerpunkte lokalisiert sind, so bleibt sie bei der Markierung unberücksichtigt (Tabelle 17).

Mit der Säure-katalysierten Austauschreaktion hat man also eine Methode in der Hand, ein Toluol-Molekül allein im Ring zu markieren. Ein weiterer Vorteil ist der, dass kaum Zersetzungsprodukte auftreten und daher die radiochemische Reinheit leicht erreicht werden kann.

C Zusammenfassung und Schluss

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die in den letzten Jahren neu entdeckten Methoden der unspezifischen Tritium-Markierung an Hand eines bestimmten Moleküls, des Toluol-Moleküls, miteinander zu vergleichen und zu versuchen, Aussagen über die Reaktionsmechanismen zu machen.

Hat man erst einmal eine Vorstellung von dem Reaktionsmechanismus, so ist der nächste Schritt der, die "unspezifische" Markierung zu lenken, zu beeinflussen und dadurch zu versuchen, sie zu einer "spezifischen" Methode zu entwickeln.

Zur Erreichung dieses Zieles führen zwei Wege:

Ein Weg ist der, die bei der Gesamtreaktion entstehenden Bruchstücke zu untersuchen und aus ihrer Art und der Menge, in der sie bei den verschiedenen Markierungsreaktionen anfallen, Aussagen zu machen über die "genutzten" Tritium-Atome, also den Anteil des Tritiums, der in die zu markierende Substanz geht und nicht in die ungewollt mitmarkierten Bruchstücke.

Diesen Weg beschritten bisher fast alle Autoren. Dennoch ist hier noch viel Arbeit zu leisten.

Der zweite, von uns begangene Weg ist der, nicht die Verteilung des Tritiums auf Bruchstücke und Ausgangssubstanz zu verfolgen, sondern festzustellen, an welche Stellen des Moleküls der Ausgangssubstanz das Tritium inkorporiert wird. Zur Durchführung dieser Aufgabe benutzten wir u.a., die Methode der Radiogaschromatographie.

Zur Messung der ^3H -Aktivität der von uns benutzten Nitro -

toluole wurde ein Zählrohr konstruiert, welches bei der relativ hohen Temperatur von 210°C noch arbeitet und welches durch die Nitrotoluole nicht "vergiftet" wird. Diese Vergiftungserscheinung wurde auf die Weise behoben, dass dem Zählgas das "Gift" von vornherein zugesetzt wurde.

Bei der Untersuchung der Reaktionsbedingungen stellten wir fest, dass entgegen der herrschenden Ansicht nicht der Tritium-Gasdruck sondern die Tritium-Menge für die bei einer Markierung mit T_2 -Gas erreichbaren G_{T} -Werte verantwortlich ist. Weiterhin beobachteten wir, dass die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül durch die vorgegebenen Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann. Vor allen Dingen die Aufteilung der Tritium-Aktivität auf die Methylgruppe und den aromatischen Ring des Toluols hängt ganz von den Bedingungen der Markierung ab. Bei langer Reaktionszeit und niedrigem Toluol-Druck sinkt der in die Seitenkette inkorporierte Anteil des Tritiums ab, bei kurzen Reaktionszeiten und hohen Toluol-Dampfdrücken steigt er an. Wir führten dieses Verhalten auf den Einfluss der zahlreichen Molekül-Bruchstücke zurück, die einen beträchtlichen Teil des Tritiums wegfangen und sowohl die Verteilung des reaktiven Tritiums auf bestimmte Positionen eines Moleküls wie auch die Menge der insgesamt inkorporierten Aktivität beeinflussen. Noch deutlicher werden diese Verhältnisse bei den Methoden, wo einem Toluol-Tritium-System noch zusätzlich Energie von aussen zugeführt wird. Hier übersteigt die zugeführte Energiemenge bereits nach Minuten die vom System selbst innerhalb von Tagen erst durch die β -Radiolyse des Tritiums erzeugte Energie um den Faktor 10^2 bis 10^4 und ermöglicht es, mit weniger Tritium auszukommen oder die Reaktionszeiten von Tagen auf Minuten zu senken.

Durch die grössere Reaktionsgeschwindigkeit werden aber auch schneller Bruchstücke gebildet, die, wie das Absinken der Seitenketten-Aktivität mit der Länge der Reaktionszeit zeigt, genau wie oben schon ausgeführt, auf die Verteilung des Tritiums innerhalb des Toluol-Moleküls von Einfluss ist.

Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass angeregtes Toluol

das Tritium vorwiegend im Ring inkorporiert, dass angeregtes Tritium hingegen vorwiegend in die Seitenkette geht.

Wie bereits ROWLAND und WOLFGANG für den Fall der Rückstossmarkierung feststellten, macht die starke Zersetzung der Ausgangssubstanz durch die Strahlung, der ja auch bereits markierte Moleküle zum Opfer fallen, die Erreichung von hohen spezifischen Aktivitäten unmöglich. Sehr bald schon (bei der Rückstossmarkierung liegt die Grenze bei 10^5 - 10^6 Impulsen/min. mg ; bei der WILZBACH-Markierung sind es ca. 10^8 Impulse/min. mg) stellt sich eine Art Gleichgewicht ein, bei dem bei jeder Markierung eines Moleküls der Ausgangssubstanz ein bereits markiertes wieder zerschlagen wird, so dass die spezifische Aktivität einen konstanten Wert behält.-

Auch bei der Markierung über Kernrückstoss-Tritonen bilden sich Aktivitätsschwerpunkte im Toluol-Molekül; die Aktivität ist also nicht statistisch über das Molekül verteilt, wie eigentlich zu erwarten wäre.

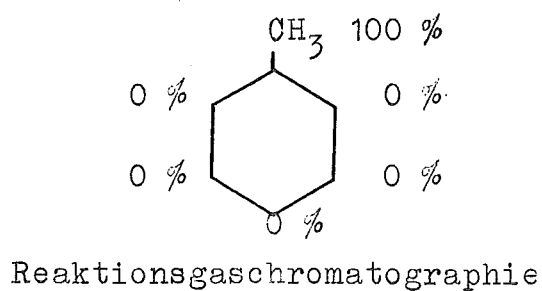
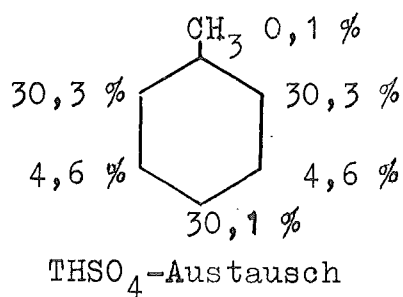
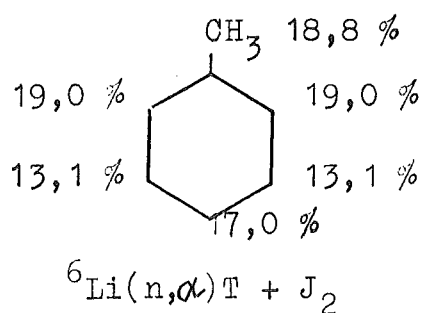
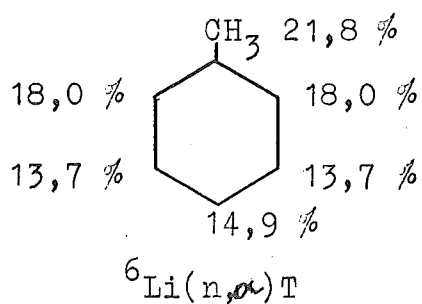
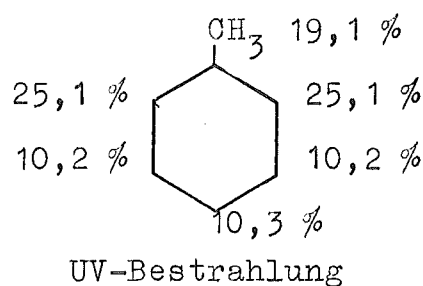
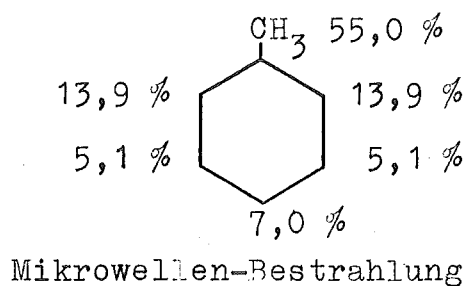
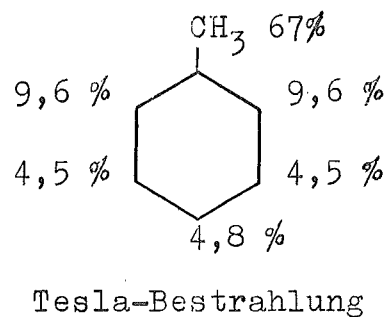
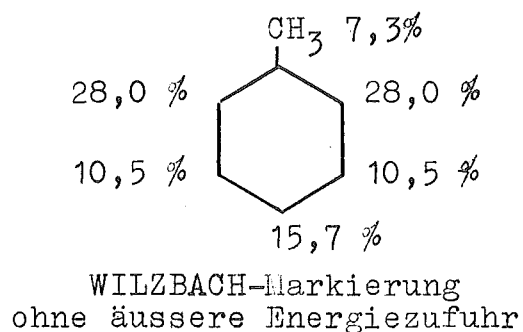
Auffallend ist, dass die Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül selbst innerhalb des aromatischen Ringes immer ein bestimmtes Verhältnis zeigt, wobei die ortho- und die para-Stellungen deutlich mehr Aktivität enthalten als die meta-Stellung. Da dies nicht auf einen ortho-para-dirigierenden Einfluss der Methylgruppe zurückgeführt werden kann, so scheint im Sinne einer Theorie von WHELAND (50) ein radikalischer Mechanismus vorzuliegen. Eine Radikal-Substitution kann nicht auf der Basis von Ladungsverteilungen erklärt werden. Wenn der Substituent ein Radikal mit einem ungepaarten Elektron (T. oder $C_7H_8\cdot$) ist, so sind in diesen Fällen alle bereits im Molekül vorhandenen Gruppen ortho-para-dirigierend, ohne Rücksicht auf ihre Wirkungen auf die Ladungsverteilung.

Eine spezifische Markierungsreaktion in Bezug auf den Kern

des Toluol-Moleküls wurde in der $T_2O - H_2SO_4$ - Markierung in flüssigem Medium gefunden, die innerhalb des aromatischen Ringes die von der elektrophilen Substitution vorgezeichnete Verteilung zeigt.-

Tabelle 18

Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül
nach verschiedenen Markierungsmethoden



Literatur

- 1) WILZBACH, K.E.; Symposium on Tritium in Tracer-Applications, New York 1957, Seite 3
- 2) ZIFFERERO, M.; Energia Nucleare 4, 479 (1957)
- 3) CACACE, F.; GUARINO, A.; MONTEFINALE, G.; POSSAGNO, E.; Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 8, 82, (1960)
- 4) CACACE, F.; CENT/72
Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA Prag 1960
- 5) STÖCKLIN, G.; SCHMIDT-BLEEK, F.; HERR, W.; Angew. Chem. 73, 220 (1961)
- 6) WILZBACH, K.E.; J. Amer. Chem. Soc. 79, 1013 (1957)
- 7) DORFMAN, L.M.; WILZBACH, K.E.; J. physic. Chem. 63, 799 (1959)
- 8) LEMMON, R.M.; TOLBERT, B.M.; STROHMEIER, W.; WHITTEMORE, J.M.; Science 129, 1740 (1959)
- 9) AHRENS, R.W.; SAUER jr, M.C.; WILLARD, J.E.; J. Amer. Chem Soc. 79, 3285 (1957)
- 10) GHANEM, N.A.; WESTERMARK, T.; J. Amer. Chem. Soc. 82, 4432 (1960)
- 11) WESTERMARK, T.; LINDROTH, H.; ENANDER, B.; Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 7, 331 (1960)
- 12) WOLFGANG, R.; ROWLAND, F.S.; TURTON, C.N.; Science 121, 715 (1955)
- 13) GORDUS, A.A.; SAUER jr., M.C.; WILLARD, J.E.; J. Amer. Chem. Soc. 79, 3284 (1957)
- 14) MELANDER, L.; Ark. Kemi. 2, 260 (1950)
- 15) WILZBACH, K.E.; KAPLAN, L.; BROWN, W.G.; Science 118, 522 (1953)
- 16) ACHE, H.J.; THIEMANN, A.; HERR, W.; Z. analyt. Chem. 181, 551 (1961)
- 17) WOLFGANG, R.; ROWLAND, F.S.; Analytic. Chem. 30, 903 (1958)
- 18) EL Sayed, M.F.A.; WOLFGANG, R.; J. Amer. chem. Soc. 79, 3286 (1957)
- 19) WOLFGANG, R.; Mac Kay, C.F.; Nucleonics 16, 69 (1958)
- 20) De La MARE, P.B.D.; RIDD, J.H.; Aromatic Substitution
Seite 50, Butterworth's Scientific Publications 1959

- 21) KATZ, J.J.; RABINOWITCH, E.; The Chemistry of Uranium, 1st Ed. Seite 191, New York, Mc.Graw-Hill 1951
- 22) DORFMANN, L.M.; Physic. Rev. 95, 393 (1954)
- 23) RIESZ, P.; WILZBACH, K.E.; J. Physic. Chem. 62, 6 (1958)
- 24) KAPLAN, I.; J. Amer. Chem. Soc. 76, 1448, (1954)
- 25) CACACE, F.; GUARINO, A.; MONTEFINALE, G. Nature 189, 54 (1961)
- 26) HENTZ, R.R.; BURTON, M.; J. Amer. Chem. Soc. 73, 532 (1951)
- 27) ROWLAND, F.S.; WOLFGANG, R.; Nucleonics 14 (8) 58 (1956)
- 28) PRATT, T.H.; WOLFGANG, R.; J. Amer. Chem. Soc. 83, 10 (1961)
- 29) RIESZ, P.; WILZBACH, K.E.; J. Physic. Chem. 62, 6 (1958)
- 30) SWALLOW, A.J.; Radiation Chemistry of Organic Compounds, Oxford, Pergamon Press 1960, Seite 125
- 31) ROWLAND, F.S.; TURTON, C.N.; WOLFGANG, R.; J. Amer. Chem. Soc. 78, 2354 (1956)
- 32) WOLFGANG, R.; SIGNER, J.; ROWLAND, F.S.; J. Physic. Chem. 60, 1137 (1956)
- 33) WOLFGANG, R.; PRATT, T.; ROWLAND, F.S.; J. Amer. Chem. Soc. 78, 5132 (1956)
- 34) HOFF jr., W.J.; ROWLAND, F.S.; J. Amer. Chem. Soc. 79, 4867 (1957)
- 35) EL SAYED, M.A.; ESTRUP, P.J.; WOLFGANG, R.; J. Physic. Chem. 62, 1356 (1958)
- 36) EL SAYED, M.F.A.; WOLFGANG, R.; J. Amer. Chem. Soc. 79, 3286 (1957)
- 37) GOLDHABER, S.; WILLARD, J.E.; J. Amer. Chem. Soc. 74, 318 (1952)
- 38) LEVEY, G.; WILLARD, J.E.; J. Amer. Chem. Soc. 74, 6161 (1952)
- 39) SEITZ, F.J.; KOEHLER, J.S.; Advances in Solid State Physics 2, 305 (1956)
- 40) YANKWICH, P.E.; Canad. J. Chem. 34, 30 (1956)
- 41) WOLFGANG, R.; ROWLAND, F.S.; Unesco/NS/RIC/203
- 42) MELANDER, L.; Ark Kemi 2, 213 (1950)
- 43) WILLARD, J.; Ann. Rev. Nuclear Sci. 3, 193 (1953)
- 44) WILLARD, J.; Ann. Rev. Physic. Chem. 6, 141 (1955)
- 45) LIBBY, W.F.; J. Amer. Chem. Soc. 69, 2523 (1947)
- 46) MOTT LAU, A.Y.; J. Physic. Chem. 64, 931 (1960)
- 47) ESTRUP, P.J.; WOLFGANG, R.; Contribution No. 1564, Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven Conn.

- 48) ACHE, H.J.; HERR, W.; THIEMANN, A.; CENT/56, Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA Prag, 1960
- 49) ACHE, H.J.; HERR, W.; THIEMANN, A.; TTS/10, Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences, IAEA Wien, 1961
- 50) WHELAND, G.W.; J. Amer. Chem. Soc. 64,900 (1942)
- 51) OTVOS, J.W.; STEVENSON, D.P.; J. Amer. Chem. Soc. 78,546 (1956)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Herr, möchte ich für die Anregung und Ermöglichung dieser Arbeit, seine Hilfe bei der Fertigstellung und seine stets gern gegebenen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die Arbeit wurde finanziert von der Kernforschungsanlage des Landes Nordrhein-Westfalen in Jülich.

Das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft stellte Mittel für die Anschaffung von Apparaten bereit.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Max-Planck-Institut (Otto-Hahn-Institut) für Chemie in Mainz.

Diesen Institutionen sei hiermit gedankt.

Herrn Dr. H.J.Ache danke ich für fruchtbare Diskussionen, Frä. Ch. Hombach für Mithilfe bei der experimentellen Arbeit und Herrn Meister P. Kasper für die Herstellung der Glasapparaturen und für wertvolle Ratschläge.

